



Příprava metal-dielektrických nanokompozitů na bázi $\text{Sn}+\text{SiO}_2$ a měření jejich rezistivity

Preparation of metal-dielectric nanocomposites
based on $\text{Sn}+\text{SiO}_2$ and measuring their resistivity

Student:
Vedoucí bakalářské práce:
Studijní obor:
Datum zadání bakalářské práce:
Termín odevzdání bakalářské práce:

Jiří Bednář
RNDr. Richard Dvorský, Ph.D.
Nanotechnologie
17. října 2012
15. května 2013

Zadání bakalářské práce

Student:

Jiří Bednář

Studijní program:

B3942 Nanotechnologie

Studijní obor:

3942R001 Nanotechnologie

Téma:

**Příprava metal-dielektrických nanokompozitů na bázi Sn+SiO₂
a měření jejich rezistivity
Preparation of metal-dielectric nanocomposites based on Sn + SiO₂
and measuring their resistivity**

Zásady pro vypracování:

Motivace: Prověření možnosti přípravy vysoce rezistivních nanokompozitů s vyšší teplotní stabilitou

Zadání dílčích úkolů:

1. Prostudovat příslušnou tematiku závěrečné práce v zadané odborné literatuře
2. Seznámit se s vybranými principy přípravy metal-dielektrických kompozitních nanočástic s důrazem na reaktivní nanomletí
3. Experimentálně připravit hustou homogenní disperzi nanočástic Sn + SiO₂
4. Připravit nanokompozitní rezistivní materiálu (Sn+SiO₂) řízeným lisováním v teplotní cele
5. Navrhnout a sestavit aparaturu pro měření rezistivity metodou Van der Pauw
6. Měření teplotní závislosti rezistivity připravených nanokompozitních rezistorů, teoretická analýza povahy naměřených dat

Seznam doporučené odborné literatury:

- [1] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Brown: Nanocomposite Science and Technology, Wiley (2003), <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/3527602127>
- [2] L. Ekertová: Fyzikální elektronika pevných látek, Univerzita Karlova 1992, IF
- [3] J. Rödel: Microstructure characterization, European Virtual Institute on Knowledge-based Multifunctional Materials AISBL (KMM-VIN), http://kmmvin.eu/system/files/u1/Docs/SoA/MCC/MMC_Part_I.pdf
- [4] Ovsík J.: STUDY OF ELECTRIC PROPERTIES OF NANOCOMPOSITE MATERIAL, Bachelor's thesis, Vysoké Učení Technické V Brně, 2010, http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=30579
- [5] S. Banerjee and D. Chakravorty: Electrical resistivity of silver-silica nanocomposites, J. Appl. Phys. 85, 3623 (1999), <http://scitation.aip.org/getpdf/servlet/GetPDFServlet?filetype=pdf&id=JAPIAU000085000007003623000001&idtype=cvips&doi=10.1063/1.369724&prog=normal&bypassSSO=1>
- [6] I. S. Park, S. H. Na, J. S. Kim, S. K. Lim, T. S. Kim, S. J. Suh: Electrical Resistivities and TCR Behavior of Co-Sputtered, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 54, No. 6, June 2009, pp. 2323-2326, PDF Download
- [7] P. Knauth, J. Schoonman: Nanocrystalline metals and oxides, Kluwer Academic Publishers (2002), <http://doc.isiri.org.ir/documents/10129/21380/NANOCRYSTALLINE+METALS+AND+OXIDES.pdf.pdf>
- [8] R. Bareš: Kompozitní materiály, SNTL, 1988
- [9] S. R. Bakshi, D. Lahiri, A. Argawal: Carbon nanotube reinforced metal matrix composites - A Review, International Materials Reviews, vol. 55, (2010), <http://web.eng.fiu.edu/agarwala/PDF/2010/12.pdf>
- [10] C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham: Nanomaterials Chemistry, Wiley (2007)
- [11] S. H. Foulger: Electrical Properties of Composites in the Vicinity of the Percolation Threshold, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 72, 1573-1582 (1999), http://colloid.clemson.edu/filemgmt_data/files/perc01.pdf

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **RNDr. Richard Dvorský, Ph.D.**

Datum zadání: 16. 11. 2012

Datum odevzdání: 15. 05. 2013



prof. Dr. RNDr. Jiří Luňáček
vedoucí katedry



prof. Ing. Petr Noskiewiĉ, CSc.
prorektor pro studium

Prohlášení bakaláře

Prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci včetně příloh vypracoval samostatně a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě dne 15.5. 2013


.....

Prohlašuji, že:

- jsem byl seznámen, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB – TUO“ má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§ 35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB – TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB – TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1988 Sb., o vysokých školách ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě dne: 15.5. 2013

Jméno a příjmení autora práce: Jiří Bednář

Podpis: 

Adresa trvalého pobytu autora práce: Gončarovova 11, Ostrava-Jih, 70030

Abstrakt

V této práci se věnuji přípravě nanoprášku oxidu křemičitého metodou top-down zahrnující mletí v kulovém mlýně, sedimentační separaci a lyofilizaci. Smícháním prášku SiO_2 a cínu byly vytvořeny homogenní směsi o objemových podílech SiO_2 74%, 80% a 85%. Byl vyroben kompozitní materiál SiO_2 -Sn lisováním při tlaku 2,4 Gpa a následným zahřátím na 200 °C.

Vzniklý výlisek byl metalograficky vybroušen na tvar penízku a na obě strany byla naprášena stříbrná vrstva silná 100nm pro lepší a reprezentativnější kontakt testovacích vodičů se vzorkem.

Charakterizace teplotní závislosti rezistivity vzniklého kompozitního materiálu byla provedena čtyřvodičovou metodou v rozmezí teplot od -48 °C do 30 °C. Naměřený odpor se pohyboval v řádu jednotek ohmů a teplotní průběhy měly charakteristiky typické pro vodiče.

Klíčová slova

oxid křemičitý, cín, kompozit, top-down, teplota, rezistivita, odpor, lisování

Abstract

The aim is top-down preparation of silicon dioxide nanopowder and mixing it with tin nanopowder in exact volume ratios, concretely 74%, 80% a 85% for SiO_2 . Then we pressed it with 2,4 Gpa and warmed it to 200 °C.

The specimen was slicked to penny shape and thin silver film was applied on both sides for better and more representative measurement.

We measured the resistance using four probe method in temperature range from -48 °C to 30 °C. Measured resistivity was sensationally low with conductor characteristic.

Keywords

silicon dioxide, tin, composite, top-down, temperature, resistivity, resistance, pressing

Poděkování

Děkuji svému vedoucímu práce RNDr. Richardu Dvorskému Ph.D. za pomoc při experimentech a za odborné rady v rámci celého projektu. Děkuji Ing. Jindřichu Šancerovi Ph.D. a Ing. Miroslavu Jopkovi za umožnění lisovat vzorky pomocí lisu na katedře HGF. Taktéž děkuji Jiřímu Dudovi za rychlou a přesnou výrobu všech potřebných věcí k realizaci experimentu a děkuji všem lidem, kteří se podíleli na revizi této práce.

Obsah

1 Úvod	9
1.1 Motivace bakalářské práce.....	9
1.2 Cíle bakalářské práce.....	9
2 Současný stav problematiky.....	10
2.1 Základní mechanismy vedení elektrického proudu v homogenních pevných látkách	10
2.2 Základní modely vedení elektrického proudu v heterogenních látkách.....	12
2.2.1 Zjednodušení vodivých cest.....	12
2.2.2 Vliv tloušťky materiálu na jeho rezistivitu.....	12
2.2.3 Teorie perkolace.....	16
2.2.4 Termistory.....	17
3 Teoretický základ práce.....	18
3.1 Kompozitní materiály - dielektrické nanočástice v kovové matici.....	18
3.1.1 Vlastnosti cínové matrice.....	18
3.1.2 Vlastnosti oxidu křemičitého jako plniva.....	19
3.2 Elektrické vlastnosti nanokompozitních materiálů.....	20
3.3 Elementární mechanismy a vlivy na vedení elektrického proudu.....	20
3.3.1 Pásová teorie vodivosti v pevných látkách.....	20
3.3.2 Tunelový jev.....	22
3.3.3 Schottkyho přechod.....	23
3.3.4 Elektrický proud v izolantech.....	25
3.4 Výsledky experimentů Si-Sn a SiC60-Sn.....	26
4 Experimentální metody.....	27
4.1 Příprava nanopartikulárních kompozitních rezistorů.....	27
4.1.1 Koloidní mletí a separace nanočástic SiO ₂	27
4.2 Metodika měření rezistivity.....	28
4.2.1 Měření rezistivity materiálu 2 vodičovou metodou.....	28
4.2.2 Měření rezistivity materiálu 4 vodičovou metodou (Kelvin).....	29
4.2.3 Měření rezistivity materiálu 4 vodičovou metodou (Van der Pauw).....	30
4.2.4 Stanovení rezistivity materiálu definiční metodou.....	31
5 Experimentální výsledky.....	32
5.1 Laboratorní příprava nanoprášku SiO ₂ metodou top-down.....	32
5.2 Příprava homogenních směsí nanočástic Sn a SiO ₂ pro kompozitní rezistivní materiál.....	34
5.3 Příprava kompozitního rezistoru Sn+SiO ₂	38
5.3.1 Technologie tavného lisování kompozitu Sn+SiO ₂	38
5.3.2 Metalografická úprava povrchu kompozitu a jeho SEM analýza.....	39
5.4 Měření závislosti rezistivity kompozitů Sn+SiO ₂ na teplotě.....	42
6 Diskuse a závěr.....	46
7 Seznam použité literatury.....	47

Seznam použitého označení, zkratk a terminů:

A	[A m ² K ²]	Schottky – Richardsonova konstanta
A _{sn}	[kg mol ⁻¹]	relativní atomová hmotnost cínu
Dielektrická pevnost		minimální napětí při jehož přiložení nastane průraz a dielektrikum vede elektrický proud
E _e	[J]	energie elektronu
E _F	[J]	Fermiho energie v cínu
E _{gap}	[J]	energetická šířka zakázaného pásu
J	[A m ⁻²]	proudová hustota
MFP	[m]	střední volná dráha elektronu
N _a	[mol ⁻¹]	Avogadrova konstanta (6,023 · 10 ⁻²³ mol ⁻¹)
N _e	[m ⁻³]	hustota elektronů ve vodivostním pásu
P		normovaný poměr obsahu plniva ku obsahu celého materiálu
R	[Ω]	elektrický odpor
R _{2W}	[Ω]	odpor změřený dvouvodičovou metodou
R _{4W}	[Ω]	odpor změřený čtyřvodičovou metodou
R _{74%} , R _{80%} , R _{85%}	[Ω]	závislost odporu na teplotě kompozitu
Ref	[Ω]	průměrný odpor měřicího zařízení
R _T		pravděpodobnost odrazu částice na potenciálové bariéře
R _{VOD}	[Ω]	odpor přírodních vodičů
T	[K]	termodynamická teplota
T _T		pravděpodobnost projití částice skrz potenciálovou bariéru
U	[V]	napětí
V ₀	[J]	potenciálová bariéra materiálu
V _C	[m ³]	objem nejmenší, periodicky se opakující jednotky
V _M	[V]	napětí naměřené multimetrem
V _P	[m ³]	objem plniva v nejmenší, periodicky se opakující jednotce
V _R	[V]	skutečné napětí na měřeném odporu
a _b	[m]	tloušťka potenciálové bariéry
a _F	[m]	délka hrany nejmenší, periodicky se opakující jednotky
d	[m]	tloušťka materiálu
d _F	[m]	nejkratší vzdálenost mezi částicemi plniva
g		plynná látka
h	[J s]	Planckova konstanta (6,626 · 10 ⁻³⁴ Js)
k	[J K ⁻¹]	Boltzmanova konstanta (1,38 · 10 ⁻²³ J K ⁻¹)
low-k		označení materiálu s relativně nízkou hodnotou permitivity
m _e	[kg]	hmotnost elektronu v klidovém stavu (9,10938215 · 10 ⁻³¹ kg)
m _{SiO2}	[kg]	hmotnost SiO ₂
m _{Sn}	[kg]	hmotnost Sn
n _a	[m ⁻³]	hustota atomů v cínu
n _e	[m ⁻³]	hustota volných elektronů v cínu

q_e	[C]	náboj elektronu
r_F	[m]	poloměr částic plniva
rpm	[min ⁻¹]	rounds per minute (otáčky za minutu)
s		pevná látka
v		normované objemové zastoupení plniva
v_1		normované objemové zastoupení látky 1
v_2		normované objemové zastoupení látky 2
v_{crit}		normované objemové zastoupení plniva v perkolační mezi
v_F	[m s ⁻¹]	Fermiho rychlost elektronů cínu
v_{SiO_2}		normované objemové zastoupení SiO ₂
Φ_B	[J]	výška energetické bariéry na Schottkyho přechodu
ϵ_r		relativní permitivita
λ	[m]	střední volná dráha elektronu
λ_0	[m]	střední volná dráha elektronu v bulk materiálu
λ_{0Cu}	[m]	střední volná dráha elektronu v bulku mědi
λ_{0Sn}	[m]	střední volná dráha elektronu v bulku cínu
ρ	[Ωm]	měrný odpor (rezistivita)
ρ_0	[Ωm]	měrný odpor (rezistivita) bulk materiálu
ρ_{0Sn}	[Ωm]	měrný odpor (rezistivita) bulku cínu
ρ_1	[Ωm]	měrný odpor (rezistivita) látky 1
ρ_2	[Ωm]	měrný odpor (rezistivita) látky 2
ρ_{2W}	[Ωm]	měrný odpor změřený definiční metodou
ρ_{4W}	[Ωm]	měrný odpor změřený metodou Van der Pauw
$\rho_{74\%}, \rho_{80\%}, \rho_{85\%}$	[Ωmm]	lineární teplotní závislost rezistivity kompozitu
ρ_e	[m ⁻³]	hustota stavů elektronů v materiálu
ρ_f	[Ωm]	měrný odpor (rezistivita) materiálu omezeného dimenzemi
ρ_{fSn}	[Ωm]	měrný odpor (rezistivita) cínu omezeného dimenzemi
ρ_{SiO_2}	[kg m ⁻³]	hustota SiO ₂
ρ_{Sn}	[kg m ⁻³]	hustota cínu
σ	[S m ⁻¹]	měrná elektrická vodivost
σ_m	[S m ⁻¹]	měrná elektrická vodivost matrice
σ_p	[S m ⁻¹]	měrná elektrická vodivost plniva
σ_{Sn}	[S m ⁻¹]	měrná elektrická vodivost cínu

1 Úvod

1.1 Motivace bakalářské práce

Již od výroby prvního nástroje lidstvo zkoumá vlastnosti různých materiálů, zjišťuje, k čemu se dají využít a snaží se cíleně hledat a vytvářet materiály požadovaných vlastností. Kompozitní materiály tyto možnosti velmi významně prohlubují a je tak možné získat nepočítatelné množství často synergických kombinací různých materiálů a jejich unikátních vlastností. Výzkum v oblasti nanotechnologií navíc ukázal, že látka se chová odlišně při velikostech v řádu nanometrů. Při těchto rozměrech začínají být významné jevy, které jsou v makroskopickém měřítku zanedbatelné.

V elektrotechnice se využívá obrovská škála materiálů od prvků a sloučenin, po speciální krystaly, keramiky a nanostrukturované kompozity. Vývoj v této oblasti pokračuje mílovými kroky. Stále vznikají novější a přesnější teoretické modely a teorie chování nových materiálů. Teoretické limity a omezení jsou stále experimentálně překračovány a každá odpověď obvykle přináší další otázky. Nanostrukturované kompozity se vyrábí nejvíce v polovodičovém průmyslu, který je zároveň významným tahounem elektronického materiálového inženýrství. Měřicí technika nezůstává taktéž pozadu. Například metal-metal termočlánky, nebo termistory představují jedno z mnoha využití spojení dvou, nebo více látek.

Elektrický odpor všech látek je více, nebo méně závislý na jejich teplotě. Ke každé odporové součástce tedy musí existovat regulační obvod, nebo se udává takzvaná pracovní teplota, kdy ještě změna odporu výrazně neovlivní funkci. Existují však i materiály, které mají odpor alespoň v určitém teplotním rozsahu téměř konstantní. Jedny z nich jsou supravodiče, které pod určitou teplotou nekladou procházejícímu náboji žádný odpor. Tyto kritické teploty jsou často velmi nízké a vysokoteplotní supravodiče jsou dosud nestabilní. Druhou možností jsou látky s odporem v řádu kiloohmů až megaohmů s odporovou stabilitou okolo pokojové teploty, které se snažíme připravit v laboratoři VŠB-TUO.

1.2 Cíle bakalářské práce

Cílem je připravit takový kompozitní materiál, ve kterém elektricky vodivá cínová matrice vytvoří vodivé cesty o velikosti několika desítek nanometrů. V této vodivé síti by obdobně jako při vedení elektrického proudu v tenkých vrstvách měla být narušena běžná elektronová vodivost, pozorovaná v makroskopickém měřítku. Úzký mezikrystalický

prostor zvýrazní strukturní složku elektrické rezistivity vodivého materiálu a přenos elektrického náboje bude dominantně probíhat jinými, teplotně nezávislými procesy. Toho chceme dosáhnout rozprostřením částic oxidu křemičitého v cínové matici a následným slisováním materiálu, aby vodivé mezery mezi částicemi SiO_2 byly co nejmenší. Vzniklý materiál by měl být elektricky izotropní a mechanicky odolný kompozit.

2 Současný stav problematiky

2.1 Základní mechanismy vedení elektrického proudu v homogenních pevných látkách

Elektrický proud v látkovém prostředí je uspořádaný tok volných nosičů náboje, který vzniká působením elektrického pole ve vodiči na nositele náboje jako například pohyb volných elektronů v kovech, iontů v elektrolytech, ionizovaných molekul v plynech, či děr v polovodičích [8]. Více detailnější popis problematiky elektronové vodivosti se nachází v kapitole 3.3.1.

Vodiče

Elektrický vodič je látka, která vede elektrický proud. Musí obsahovat volné částice s elektrickým nábojem (nejčastěji elektrony nebo ionty). Měrný odpor vodičů se pohybuje v rozmezí 10^{-6} a $10^{-8} \Omega\text{m}$. Mezi nejlepší vodiče patří platina, stříbro a měď [8].

Elektronový plyn v kovech

Atomy kovů vzájemně pojí takzvaná kovová vazba, kde ionty kmitají kolem rovnovážných poloh krystalové mříže. Část z přítomných elektronů jsou elektrony volné (elektrony ve vodivostním pásu, viz. kapitola 3.3.1) [8].

Ve skutečnosti nejsou elektrony zcela volné, působí na ně elektrostatické a elektromagnetické síly. Přitažlivé síly od kladných iontů jsou však kompenzovány odpudivou silou mezi elektrony a okolí je pro volný elektron v širším měřítku neutrální a homogenní. Volné elektrony tvoří kvantověmechanický statistický soubor, podobný ideálnímu plynu [8].

Elektron - děrová vodivost v polovodičích

Při přemístění záporného elektronu polovodiče z valenčního do vodivostního pásu vznikne v záporném kontinuu obsazeného valenčního pásu kladná díra. Tento jev je nazván generace páru elektron-díra. Při rekombinaci elektron díru opět zaplňuje. V elektrickém poli se na vodivosti podílí jak generované elektrony ve vodivostním pásu, tak díry v záporném kontinuu obsazeného valenčního pásu v různém poměru [8].

Dielektrika

Dielektrika jsou materiály u kterých odchází vlivem elektromagnetického pole k polarizaci částic ve směru intenzity pole. Z atomů nebo molekul dielektrika se působením elektromagnetického pole stanou dipóly, které mají opačnou polarizaci, než má vnější elektromagnetické pole. Tím se velikost vnějšího elektrického pole zmenšuje. Poměr mezi velikostí intenzity vnějšího pole k intenzitě výsledného pole určuje relativní permitivita ϵ_r . Nosiče elektrického náboje jsou prostorově vázané a elektrický proud tak vzniká pouze změnou polarizace, popř. magnetizace materiálu [15].

$$J_{pol} = \frac{\partial P}{\partial t} \quad (1)$$

Vztah (1) vyjadřuje hustotu polarizačních proudů [15]. Polarizace nemůže růst do nekonečna a polarizační proud tedy nutně musí mít nestacionární charakter.

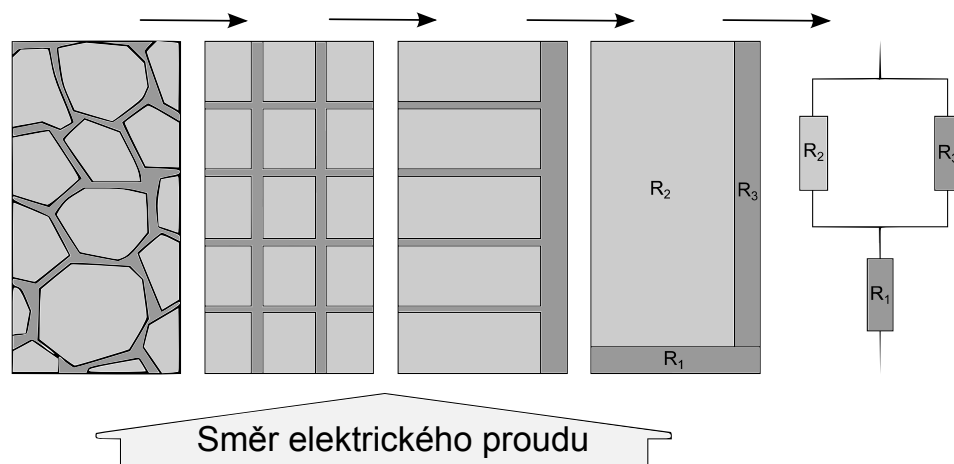
Iontová vodivost v pevných látkách

Je způsobená usměrněným pohybem iontů v elektrickém poli. V pevných látkách vždy existují poruchy pravidelného uspořádání (vakance, intersticiální ionty), jejichž koncentrace s teplotou vzrůstá. V mnoha látkách, zvláště v iontových krystalech, dochází k přeskoku iontu na místo vakance nebo přeskoku iontu mezi intersticiálními polohami. Přeskoky nastávají i bez přiloženého vnějšího napětí, ale s napětím je tento difúzní pohyb iontů anizotropní ve směru pole [8].

2.2 Základní modely vedení elektrického proudu v heterogenních látkách

2.2.1 Zjednodušení vodivých cest

V experimentu se budeme zabývat cínovou maticí a oxidem křemičitým jako plnivem.



Obr. 1 Zjednodušení modelu vodivých cest. Nepravidelné uspořádání reprezentuje pravidelná mříž, kde se poté jednotlivé cesty stejného směru spojí v jeden celek.[10]

Z Obr. 1 vyplývá, že ve směru elektrického proudu je R_1 dostatečně malý (v případě výrazně vodivého materiálu) oproti R_2 a R_3 a můžeme jej tedy zanedbat [10].

$$\rho = \left(\frac{1-v_1}{\rho_2} + \frac{v_1}{\rho_1} \right)^{-1} \quad (2)$$

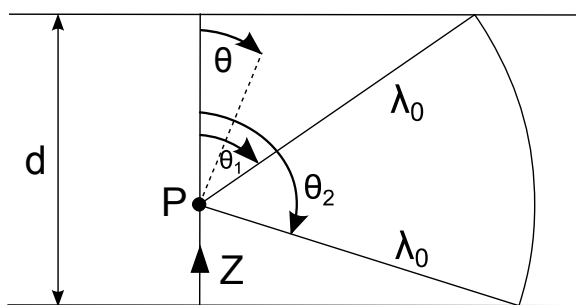
Z paralelního spojení vychází jednoduchá rovnice pro celkový odpor a následné odvození vztahu závislosti měrného odporu kompozitu na objemovém podílu jedné ze dvou komponent (2) [10], [26].

2.2.2 Vliv tloušťky materiálu na jeho rezistivitu

Vliv tloušťky materiálu na vodivost souvisí se střední volnou dráhou nosiče elektrického náboje (dále značeno jako λ). Měrný odpor je nepřímo úměrný λ , proto můžeme napsat (3).

$$\rho \approx \frac{1}{\lambda} \quad (3)$$

Pokud je ale vrstva menší než λ , pak je elektron při cestě omezen a λ se sníží.



Obr. 2 Schematicky znázorněný Thomsonův model. Počátek pohybu je v bodě P a λ částice je omezena tloušťkou materiálu d [12]

Střední volná dráha elektronu je omezena velikostí materiálu. Na Obr. 2 je schematicky znázorněná situace, kdy je $\lambda \gg d$. Původní střední volná dráha v bulk materiálu λ_0 je snížena dosažením hranice materiálu.

Existuje několik modelů zohledňujících vliv tloušťky materiálu na střední volnou dráhu elektronu. Nejjednodušší je Thomsonův model (4),

$$\frac{\rho_0}{\rho_f} = \frac{d}{2\lambda_0} \left(\ln \frac{\lambda_0}{d} + \frac{3}{2} \right) \quad (4)$$

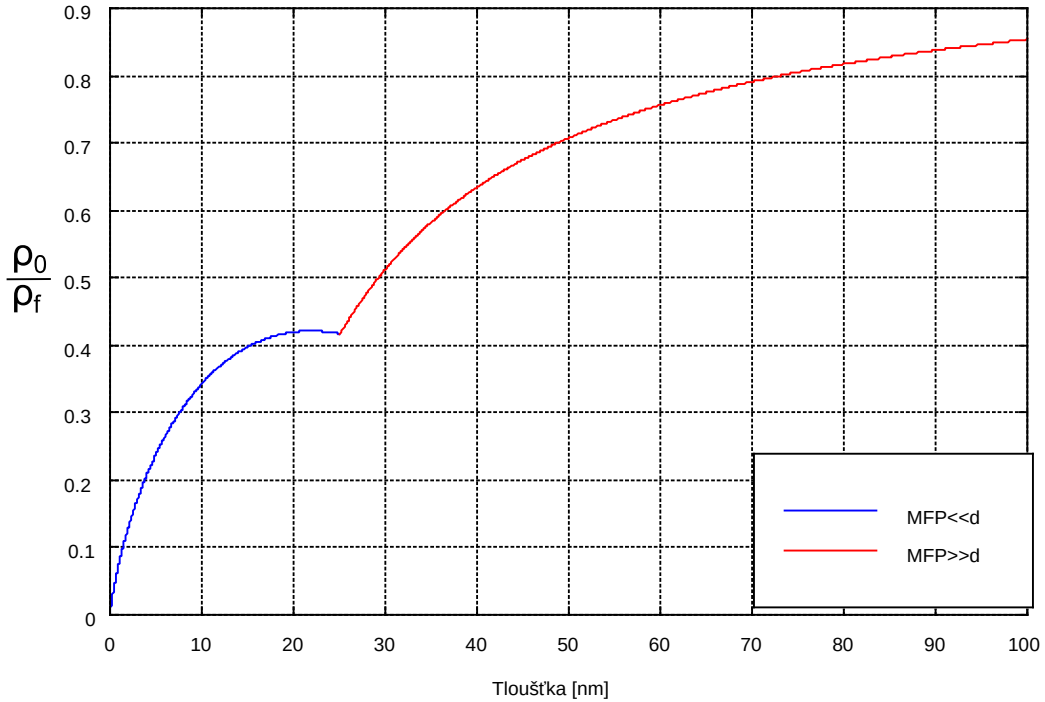
který je geometricky odvozen na základě schématu na Obr. 2. Jedná se o střední hodnotu všech možných drah elektronu s počátkem v bodu P, který je postupně umisťován po celé tloušťce d. Rovnice (4) však vykazuje nereálné asymptotické chování pro $d \rightarrow \infty$ [12].

Přesnější model Fuchs-Sondheimerův rozšiřuje Thomsonův model. Zahrnuje kvantový popis volných elektronů, jejich statistickou distribuci hustoty v materiálu a možnost začátku pohybu na povrchu materiálu. Je vhodný pro přesnější výpočty a pomocí dvou rovnic (5) a (6) dávají uspokojivé výsledky i pro oblast velkých tlouštěk [12].

$$\frac{\rho_0}{\rho_f} = \frac{3d}{4\lambda_0} \left(\ln \frac{\lambda_0}{d} + 0,4228 \right) \quad (5)$$

$$\frac{\rho_0}{\rho_f} = 1 - 3 \frac{\lambda_0}{8d} \quad (6)$$

Rovnice (5) je vyjádření pro $\lambda_0 \ll d$. a rovnice (6) pro $\lambda_0 \gg d$ [12].



Obr. 3 Fuchs-Sondheimer model pro měď ($\lambda_0=39$ nm). Rovnice (5) (modrá) a rovnice (6) (červená) se setkávají přibližně v tloušťce 25 nm, kde je ale trend průběhu pro obě zjevně velmi rozdílný.

Na Obr. 3 je vypočítán graf rovnice (5) (modrá) a rovnice (6) (červená) pro měď se střední volnou dráhou elektronu v bulk materiálu $\lambda_0=39$ nm.

Další zpřesnění Fuchs-Sondheimerova modelu počítá ještě s odrazy a difúzním rozptylem elektronů při kontaktu s jinými materiály. Obdobou je i Mayadas-Shatzkesův model, který zahrnuje i rozptyl elektronů na hranicích zrn. Obě teorie však do výpočtu přidávají jednu, respektive dvě konstanty, které musejí být nejdříve experimentálně ověřeny [12].

V případě připravovaného kompozitního materiálu $\text{SiO}_2\text{-Sn}$ můžeme při aplikaci rovnice (2) zanedbat vliv dielektrika SiO_2 na měrný odpor. Zbývá tedy měrný odpor cínu $\rho_{0\text{Sn}}=115$ n $\Omega\cdot\text{m}$ [13], který bude ovlivněn tenkou cínovou vrstvou mezi částicemi SiO_2 . Měrnou vodivost spočítáme pomocí upravené rovnice (4), ze které si vyjádříme měrný odpor tenké vrstvy.

$$\rho_{f\text{Sn}} = \frac{\rho_{0\text{Sn}}}{\frac{d}{2\lambda_{0\text{Sn}}} \left(\ln \frac{\lambda_{0\text{Sn}}}{d} + \frac{3}{2} \right)} \quad (7)$$

Zbývá vypočítat střední volnou dráhu cínu při nekonečné tloušťce. Počet atomů na jednotku objemu vypočítáme pomocí rovnice (8), kde N_A je Avogadrova konstanta, ρ_{Sn} hustota cínu a A_{Sn} jeho atomová relativní hmotnost.

$$n_a = \frac{N_A \rho_{Sn}}{A_{Sn}} \quad (8)$$

Cín má dva volné elektrony na jeden atom. Pro cín je tedy hustota volných elektronů přibližně $n_e = 14,8 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ [15].

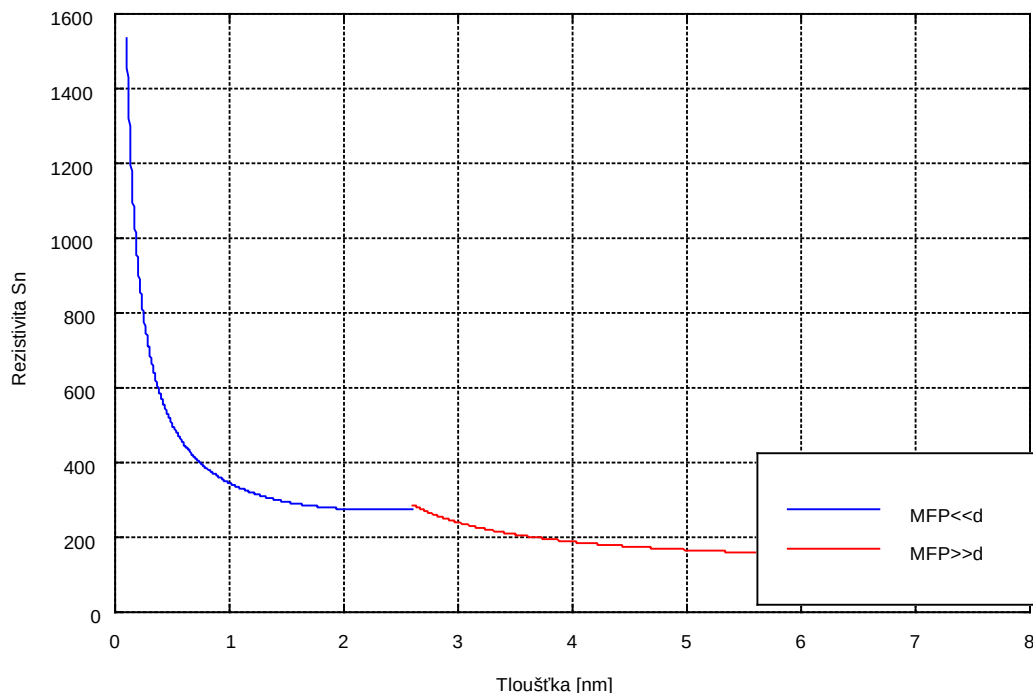
Dále potřebujeme znát Fermiho rychlost, která plyne z kinetické energie E_F elektronu (9).

$$v_F = \sqrt{\frac{2 E_F}{m_e}} \quad (9)$$

Pro elektrony cínu je Fermiho rychlost přibližně $v_F = 1,9 \cdot 10^6 \text{ m/s}$ [15]. Výpočet střední volné dráhy elektronu cínu vyjadřuje rovnice

$$\lambda_{0Sn} = \frac{\sigma_{Sn} m_e v_F}{n_e q_e^2} \quad (10)$$

Měrná vodivost cínu je $\sigma_{Sn} = 0,91 \cdot 10^7 / \Omega\text{m}$ [15]. Střední volná dráha elektronu v cínu je $\lambda_{0Sn} = 4,16 \text{ nm}$. Což je podstatně méně, než u výborného vodiče mědi $\lambda_{0Cu} = 39 \text{ nm}$.



Obr. 4 Teoretická rezistivita cínu při jeho proměnné tloušťce dle Fuchs-Sondheimer modelu. Od tloušťky 6 nm je vodivost téměř neovlivněna.

Z grafu na Obr. 4 vycházejícího z rovnice (7) lze vyčíst, že cín by měl mít dvojnásobný odpor až při tloušťce přibližně 3 nm. Měrný odpor se poté exponenciálně zvyšuje až při tloušťce 1 nm. Cín by proto měl být dobrým vodičem i při tenkých vrstvách oproti např.

mědi, která ztrácí své vodivé vlastnosti už při tloušťkách pod 40 nm [16], což částečně potvrzuje i Obr. 3.

Praxe ale často ukazuje, že teoretické modely platí jenom pro velmi omezenou škálu hodnot [12].

2.2.3 Teorie perkolace

Teorie perkolace popisuje skokovou změnu vlastností materiálu po překročení takzvaného perkolačního prahu.

Pravděpodobnost přechodu náboje mezi dvěma vodivými částicemi plniva klesá exponenciálně s jejich rostoucí vzdáleností. Perkolační teorie vede ke třem základním vztahům mezi stejnosměrnou vodivostí kompozitu a objemovou koncentrací částic (11) (12) (13). σ_m je vodivost matrice, σ_p je vodivost plniva, v je objemová koncentrace částic a v_{crit} je objemová koncentrace částic v perkolační mezi [4].

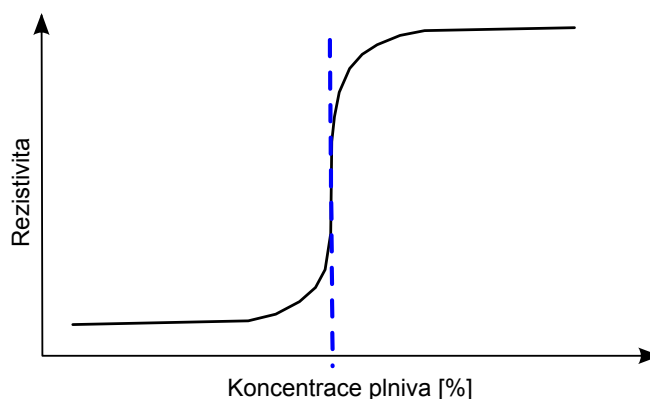
$$\sigma = \sigma_m (v_{crit} - v)^{-q} \quad v < v_{crit} \quad (11)$$

$$\sigma = \sigma_p \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_p} \right)^s \quad v = v_{crit} \quad (12)$$

$$\sigma = \sigma_p (v - v_{crit})^t \quad v > v_{crit} \quad (13)$$

Exponenty q , s a t jsou mezi sebou definovány vztahem (14) [4].

$$q = t \left(\frac{1}{s} - 1 \right) \quad (14)$$

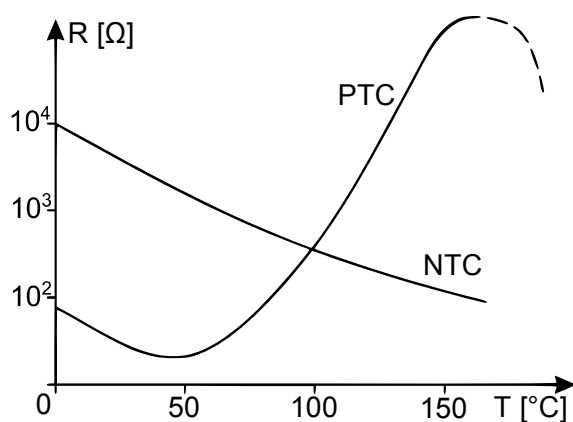


Obr. 5 Typická perkolační závislost rezistivity na objemovém zastoupení plniva. Perkolační práh je znázorněn modrou přerušovanou čarou [28]

Teorie popisuje výsledné chování, avšak nepopisuje jevy, které utváří výsledek. Na Obr. 5 je schematicky znázorněna charakteristická perkolační křivka. Modrou přerušovanou čarou je naznačen perkolační práh v_{crit} kdy dochází ke skokové změně vodivosti materiálu. Částice jsou v tomto případě už natolik blízko sebe, že „začínají perkolovat, tj. vytváří dostatečné množství vodivých cest. Hodnota 0% na Obr. 5 udává rezistivitu matrice a 100% je už rezistivita plniva. Musíme ovšem používat stále stejnou frakci plniva. Jakákoliv změna ve velikosti částic plniva způsobí posun perkolačního prahu. tato teorie funguje hlavně pro vodivé částice v dielektrickém prostředí, v našem systému dielektrika ve vodivém prostředí nejspíše nebude mít využití [4] [28].

2.2.4 Termistory

Termistory jsou elektrické součástky, jejichž odpor se výrazněji více mění s teplotou, než u rezistorů. Používají se například jako ochrana před proudovými špičkami, regulátory ohřevu a přesná teplotní čidla. Termistory se dělí na dva základní typy podle toho, jak reagují na změnu teploty [1].



Obr. 6 Teplotní charakteristiky NTC a PTC termistoru. PTC termistory mají při určité teplotě prudký nárůst odporu, zatímco NTC termistory se chovají pouze jako polovodiče [3]

NTC (Negative Temperature Coefficient) termistor (neboli negastor) má záporný teplotní součinitel odporu- odpor klesá se zvyšující se teplotou a to exponenciálně. Vyrábí se práškovou technologií ze směsi polovodičů, nejčastěji slinutím oxidů kovů. Při zvyšování teploty u NTC termistorů roste počet nosičů elektrického náboje a snižuje se elektrický odpor (Obr. 6).

U PTC (Positive Temperature Coefficient) termistorů (zkráceně pozistorů) roste odpor s teplotou. Nejčastěji používaný typ je se skokovou změnou odporu v malém teplotním rozsahu. Ten se vyrábí z polykrystalické feroelektrické keramiky obsahující BaTiO_3 a další sloučeniny. Pod Curieovou teplotou má materiál velkou dielektrickou konstantu, která brání vzniku potenciálových bariér na hranicích zrn. V okolí Curieovy teploty dielektrická konstanta prudce klesne, na hranicích zrn se vytvoří potenciálové bariéry a odpor prudce stoupne. Při dalším zvyšování teploty má mírnou NTC charakteristiku (Obr. 6) [2].

3 Teoretický základ práce

3.1 Kompozitní materiály - dielektrické nanočástice v kovové matici

Kompozitní materiál, neboli zkráceně kompozit je složen ze dvou, nebo více látek odlišných vlastností. Dochází tak k propojení unikátních vlastností a kompozit vyniká například vynikající pevností a lehkostí. Nejznámější kompozitní materiály jsou například železobeton nebo laminované sklo. Kompozity a nanokompozity mají široké uplatnění v mnoha oborech, jako je strojírenství, elektrotechnika, textilní průmysl, potravinářství, farmaceutický průmysl, lékařství a další [4].

Částicové nanokompozity jsou materiály složené ze dvou nebo více různých složek, z nich alespoň jedna se v materiálu vyskytuje ve formě částic o velikostech jednotek až desítek nanometrů. Součástí každého kompozitu je pojivo, neboli matrice, která zjednodušeně řečeno drží plnivo (druhá složka) u sebe [4]. V mém případě se jedná o cín, respektive oxid křemičitý v krystalické formě, který má umožnit vznik tenkých vodivých cest v cínové matici a vylepšit tak její elektrické vlastnosti.

3.1.1 Vlastnosti cínové matrice

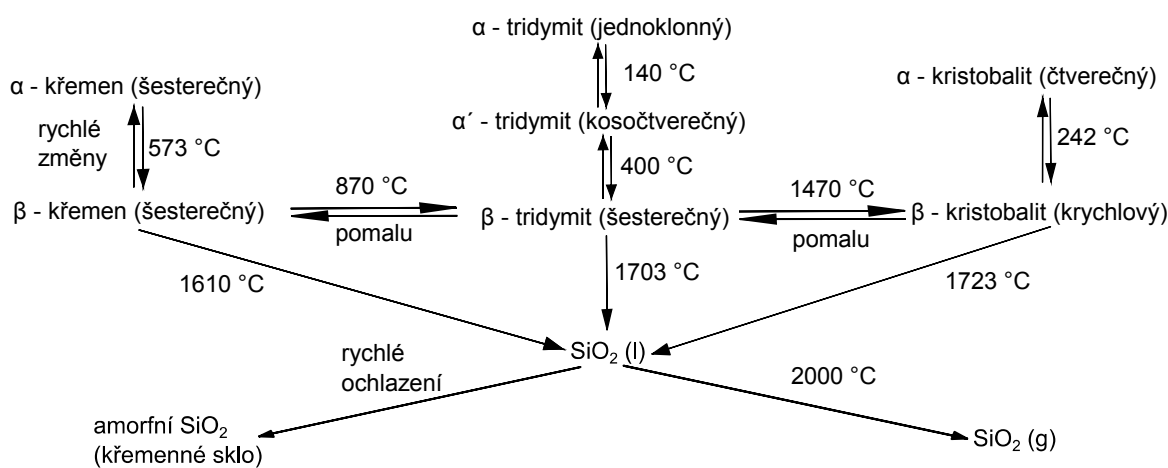
Cín je nízkotavitelný kov s teplotou tání $231,93\text{ }^{\circ}\text{C}$. V normálním prostředí je značně odolný proti korozi a zároveň je zdravotně prakticky nezávadný. Je to stříbrobílý lesklý kov, který není příliš tvrdý, ale je značně tažný, takže jej lze válcovat na velmi tenké fólie (obalový materiál staniol). Ve sloučeninách se vyskytuje v mocenství Sn^{+2} a Sn^{+4} [5].

Cín je vůči vzduchu i vodě za normální teploty stálý. Vůči působení silných minerálních kyselin není cín příliš odolný [5].

Kovový cín se vyskytuje ve třech alotropních modifikacích: šedý α -cín, krystalizující v kubické soustavě, bílý β -cín, který se vyskytuje v tetragonální krystalické soustavě a γ -cín krystalizující v kosočtverečné soustavě. Přechod mezi formou bílého a šedého cínu nastává při teplotě 13,2 °C. Je-li cín dlouhodobě vystaven takto nízkým teplotám, může dojít k přechodu původně bílého cínu na šedou modifikaci. γ -cín vzniká z bílého β -cínu až při 160 °C. Za extrémně nízkých teplot pod 3,72 K je cín supravodičem I. Typu [5] [25]. Měrný odpor cínu je $0,115 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$ [5], což z něj dělá dobrý vodič elektrického proudu a díky jeho mechanickým vlastnostem se používá pro letování elektrických spojů.

3.1.2 Vlastnosti oxidu křemičitého jako plniva

Oxid křemičitý s chemickou značkou SiO_2 je bezbarvá krystalická látka. (barva je dána stopami znečištění). Je odolný vůči kyselinám, ale ne proti kyselině fluorovodíkové [7].



Obr. 7 Nejběžnější krystalové modifikace SiO_2 [6] [24]

Tvoří nejméně 22 fází a dvanáct polymorfních forem. Některé nejběžnější modifikace jsou znázorněny na Obr. 7 [7], [24].

V průmyslu se používá nejvíce v mikroelektronických aplikacích, kde je využívána především jeho schopnost sloužit jako vynikající elektrický izolant s vysokou chemickou stabilitou a velmi malou hodnotou koeficientu tepelné roztažnosti [7].

Jeho dielektrická pevnost v čistém stavu je 14 MV/m, neboli 14 V/ μm . Reálně ale má dielektrickou pevnost nižší kvůli defektům v materiálu [7]. Relativní permitivita oxidu křemičitého je 3,9 [30].

Oxid křemičitý použitý pro experiment je uměle vyroben. Obsah SiO_2 je nejméně 96,5%. Další sloučeniny jsou voda (max 3%), SO_4 (max 0,3%) a další v už zanedbatelném množství.

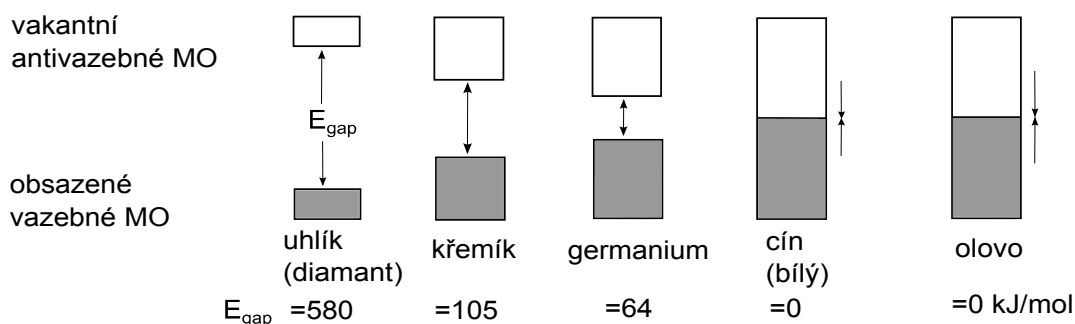
3.2 Elektrické vlastnosti nanokompozitních materiálů

Modelování jakéhokoli jevu z oblasti elektrotechniky (ale stejně je tomu i ve všech ostatních fyzikálních disciplínách) musí vždy vycházet ze znalosti jeho fyzikální podstaty. Je proto třeba alespoň kvalitativně (ale nejlépe i kvantitativně) znát to, co všechno v rámci tohoto jevu probíhá. Neznáme-li beze zbytku všechny fyzikální aspekty jevu, tedy neumíme-li sestavit jeho korektní fyzikální model, můžeme takový problém modelovat jenom přibližně a fenomenologicky. V takovém případě však zákonitě vyvstává otázka, zda výsledky mají šanci být fyzikálně reálné a nakolik se budou lišit od skutečnosti. V následujících řádcích si popíšeme jednotlivé jevy, které mají vliv na vodivost materiálu.

3.3 Elementární mechanismy a vlivy na vedení elektrického proudu

3.3.1 Pásová teorie vodivosti v pevných látkách

Z teorie molekulových orbitalů vyplývá, že jak diamant a křemík, tak cín i olovo mají delokalizované orbitály, které tvoří energetický pás. [8] Tyto pásy se často označují jako valenční a vodivostní pás (na Obr. 8 šedá, respektive bílá barva).



Obr. 8 Znázornění energetických rozdílů (E_{gap}) mezi vazebnými a antivazebnými atomovými orbitály vybraných prvků. Šedá barva značí valenční pás a bílá představuje pás vodivostní [8]

Z Obr. 8 vidíme, že energetické rozdíly mezi pásy jsou naprosto odlišné. U olova a cínu je rozdíl v energii mezi jeho zaplněnými a vakantními orbitály nekonečně malý, u dobrých vodičů se pásy dokonce překrývají. Tento souvislý pás způsobuje, že elektrony jsou velmi pohyblivé. Spektrum energií je spojité a cín i olovo vedou elektrický proud [8].

U germania, křemíku a diamantu tvoří valenční orbital dva oddělené pásy a elektrony v nich jsou od sebe odděleny různě velkou energetickou bariérou. [8] Ta se nazývá zakázaný pás energií. Elektron nemůže nabývat energií v zakázaném pásu a elektron se může volně pohybovat až po překonání této energetické bariéry. Čím je zakázaný pás širší, tím je látka lepším izolantem.

Více konkrétní přiblížení problematiky je možné ilustrovat pomocí elektronové hustoty stavů a Fermiho funkce.

Podle výstavbového principu elektronových orbitalů zaplňují elektrony postupně stavy s co nejnižší energií. Při absolutní nule je součet všech energetických stavů elektronů v atomu nejnižší a energie nejvyššího stavu se nazývá Fermiho energie (E_F). Při absolutní nule neexistuje elektron, který by měl vyšší energii, než je E_F -pravděpodobnost výskytu elektronu nad Fermiho hladinou je rovna 0 [15].

$$f(E_e) = \frac{1}{e^{\frac{E_e - E_F}{kT}} + 1} \quad (15)$$

Rovnice (15) se nazývá Fermiho funkce vyjadřuje pravděpodobnost výskytu elektronu s energií E_e v závislosti na teplotě T a E_F . Pro $T=0$ a $E_e \leq E_F$ je funkce skoková ($f(E_e)=1$, jinde je rovna 0) a elektrony zaplňují pouze energetické stavy pod Fermiho energií. Se zvyšující teplotou roste počet elektronů s vyšší, než Fermiho energií a všimněme si, že pravděpodobnostní funkce má řešení i v případném zakázaném pásu energií [15].

Fermiho funkce tedy dává sice pravděpodobnost výskytu elektronu s určitou energií, ale tu musíme spojit s hustotou energetických stavů v materiálu, abychom zjistili, kolik elektronů se podílí na vedení elektrického proudu ve vodivostním pásu [15].

$$\rho_e(E_e) = 8\pi \frac{\sqrt{2m_e^3}}{h^3} \sqrt{E_e - E_{gap}} \quad (16)$$

Hustotu elektronových stavů vyjadřuje rovnice (16) [15]. Je patrné, že pro vodič bude šířka zakázaného pásu $E_{gap}=0$. Definiční obor funkce je omezen odmocninou a nemá řešení pro $E_e < E_{gap}$. Součinem hustoty stavů a pravděpodobnosti výskytu elektronu s určitou energií dostaneme hustotu elektronů, které se podílí na vedení proudu v materiálu [15].

$$N_e = \int_{E_{gap}}^{\infty} f(E_e) \rho_e(E_e) dE_e = \frac{\sqrt{32\pi m_e (kT)^3}}{h^3} e^{\frac{-E_{gap}}{2kT}} \quad (17)$$

Výraz (17) určuje hustotu elektronů ve vodivostním pásu v závislosti na teplotě a energii zakázaného pásu. [15] Množství elektronů schopno vést elektrický proud v materiálu roste s teplotou. Oxid křemičitý má šířku zakázaného pásu přibližně 9 eV [9] a elektronovou hustotu ve vodivostním pásu přibližně $0,6 \cdot 10^{-50}$ elektronů/m³, což je prakticky nulová elektronová hustota. Díky tomu je SiO₂ jeden z nejlepších krystalických izolantů, zatímco cín vede elektrický proud i při nízkých teplotách.

3.3.2 Tunelový jev

Tunelový jev znamená, že elektron překoná energetickou bariéru, i když má energii nižší, než představuje bariéra. Z kvantové fyziky plyne nenulová pravděpodobnost průniku energetickou bariérou pro částici s nižší energií. Tato pravděpodobnost však rychle klesá s tloušťkou bariéry a rozdílu energií.

$$T_T = \left[1 + \left(\frac{(k^2 + q^2)}{(2kq)} \right)^2 (\sinh(qa_b))^2 \right]^{-1} \quad (18)$$

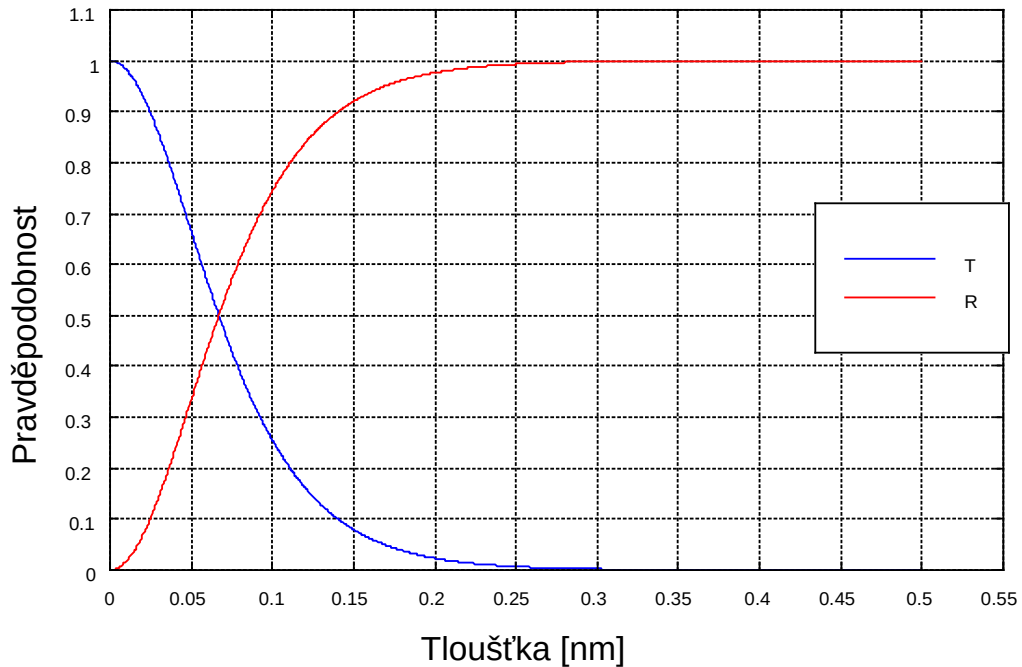
Rovnice (18) představuje poměr mezi protunelovanými elektrony a jejich celkovým počtem -tedy pravděpodobnost průchodu elektronu. Pro zjednodušení zápisu (18) se zavádějí nové proměnné (19) a (20).

$$k = \frac{\sqrt{(2m_e E_e)}}{h} \quad (19)$$

$$q = \frac{\sqrt{(2m_e (V_0 - E_e))}}{h} \quad (20)$$

a_b je tloušťka bariéry, m_e klidová hmotnost elektronu, E_e energie elektronu, V_0 energie bariéry a h Planckova konstanta. Pravděpodobnost odražení je zbytek do celkového počtu částic (21).

$$R_T = 1 - T_T \quad (21)$$

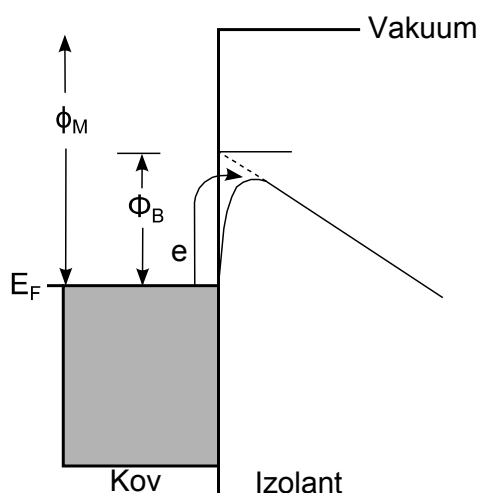


Obr. 9 Tunelový jev na bariéře z SiO₂. Pravděpodobnost odrazu (červeně) a projití (modře) znázorněno pro energii elektronu 3 eV a energii bariéry SiO₂ 9 eV.

Na Obr. 9 jsem vypočítal pravděpodobnosti průchodu/odražení pro různé tloušťky SiO_2 . Z grafu je patrné, že u materiálu jako je oxid křemičitý efekt tunelování vymizí už při tloušťce 0,3 nm. Pro energii částice vyšší, než energie bariéry, pravděpodobnostní funkce oscilují.

3.3.3 Schottkyho přechod

Spojení kov-polovodič může mít usměrňovači účinek podobně jako přechod PN nebo může mít charakter pouze odporový.



Obr. 10 Schéma energetických hladin na Schottkyho přechodu. Snížení původní bariéry je znázorněno modře [12]

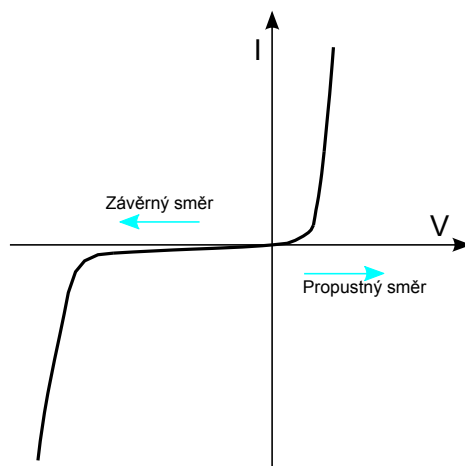
Smysl potenciálové bariéry (Obr. 10) je možné určit pomocí Schottkyho pravidla, které říká, že volné nosiče náboje v polovodiči se snadněji pohybují z polovodiče do kovu než obráceně. Polovodič typu N tedy při styku s kovem ztrácí elektrony a získává kladný potenciál, kdežto polovodič typu P ztrácí díry, a tím získává záporný potenciál [12].

Nejcennější vlastností Schottkyho kontaktu je neobyčejně vysoká rychlost, se kterou kov odsává z místa přechodu volné nosiče náboje. Proto jsou součástky, které tohoto kontaktu využívají, vhodné jako rychlé spínací součástky. Malý odpor Schottkyho kontaktu předurčuje tyto součástky i pro použití při velmi vysokých frekvencích (desítek až stovek gigahertzů) [12].

Neusměrňující spoj se používá k vytvoření kontaktních plošek pro připojení vývodů z polovodičových součástek nebo v případech, kdy je nutné polovodičový krystal připájet na kovovou podložku, která zlepšuje odvádění tepla z polovodičového materiálu. Vzniká tehdy, když koncentrace příměsí v polovodiči je tak vysoká, že jde o tzv. degenerovaný

polovodičový materiál. (Označuje se N+ nebo P+.) Potenciálová přehrada je v tomto případě tak malá, že ji nosiče náboje překonávají bez velkých překážek. Kontakt neusměrňuje a chová se jako odpor [12].

Vhodnými kovy používanými pro vytvoření neusměrňujících kontaktů jsou hliník, titan, sloučeniny platiny a paladia s křemíkem nebo nikl [12].



Obr. 11 V-A charakteristika Schottkyho diody.
V závěrném směru je proud velmi malý [19]

Jak můžeme vidět z V-A charakteristiky Schottkyho diody na Obr. 11, průchod polovodič-kov bude limitován průchodem kov-polovodič. Maximální proud, který tedy kompozit kov-polovodič-kov propustí bude stejný, a nebo menší, jako proud v závěrném směru.

$$J = AT^2 e^{-\frac{q_e \Phi_B}{kT}} \left(e^{\frac{q_e U}{kT}} - 1 \right) \quad (22)$$

Výše uvedená rovnice (22) popisuje proudovou hustotu na Schottkyho přechodu. A je Schottky-Richardsonova konstanta materiálu, T termodynamická teplota, q_e náboj elektronu, k Boltzmanova konstanta a U napětí mezi materiály. Φ_B je energetická výška bariéry [12].

Efekt postupně vymizí při použití materiálu s čím dál větším zakázaným pásem. V případě použití SiO_2 je výsledný Schottkyho efekt zanedbatelně malý.

3.3.4 Elektrický proud v izolantech

Tunelový jev a Schottkyho přechod je zanedbatelně malý pro látky s velkým zakázaným pásem. V izolantech se nejvíce projevují přenosy elektrického náboje uvedené níže. Je ovšem pravděpodobné, že jejich výsledný efekt v případě použití SiO_2 bude taktéž zanedbatelně malý.

Space-charged limited current (SCLC)

Proces je založen na dopování dielektrika nosiči elektrického náboje. To způsobí zvýšení proudu protékajícího skrze materiál. Tento typ vodivosti byl pozorován u polymerních filmů [12].

Iontová vodivost

U pevných látek je pro tento druh vodivosti zapotřebí vysoké energie. Často je i nutné mít izolant znečištěn nějakým snadno oxidačním/redukčním prvkem. Následné vedení proudu poté vypadá jako elektrolýza [12].

Intrinsic conduction

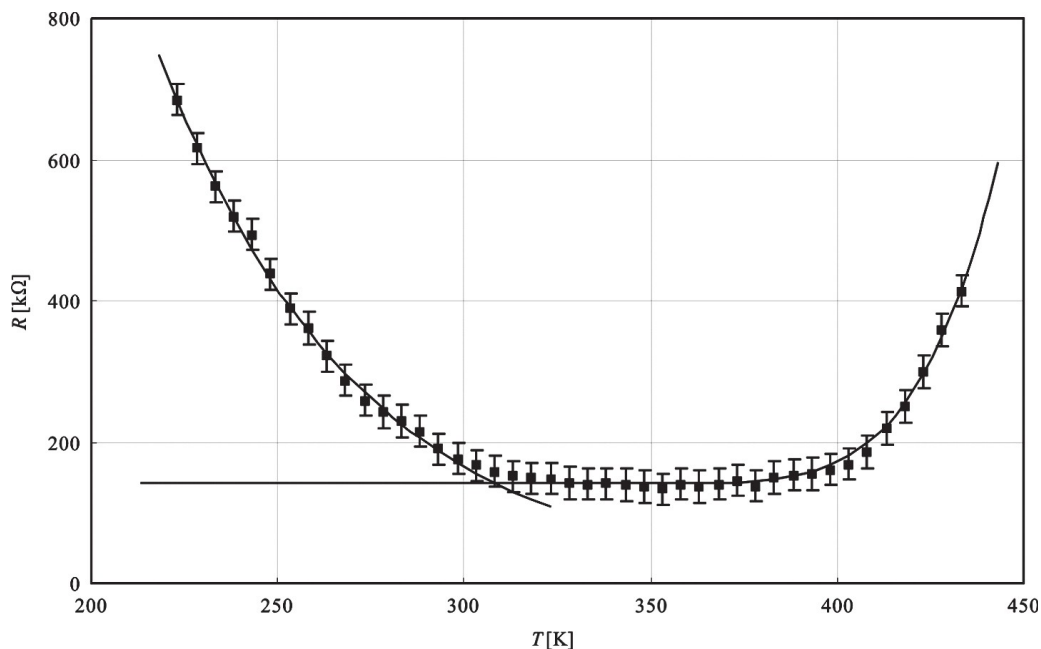
Jev, při kterém se elektron dostane z valenčního pásu do vodivostního. Čím je však větší zakázaný pás, tím je potřeba dosáhnout vyšší teploty [12].

Poole-Frenkel emission

Různé poruchy a nečistoty v materiálu tvoří nehomogenitu v rozložení náboje. Existují místa s vyšší hustotou náboje a naopak. Elektrony mohou poté z těchto míst excitovat do vodivostního pásu a přesunout se na jiné místo [12].

3.4 Výsledky experimentů Si-Sn a SiC₆₀-Sn

Bylo experimentálně prokázáno [10], že prostý sériově paralelní model (kap.2.2.1) nestačí pro popis elektricky odporové závislosti na teplotě nanokompozitu Si-Sn [10]. Na celkovém odporu materiálu se nejspíše podílí velkou měrou Schottkyho přechod.



Obr. 12 Teplotní závislost odporu nanokompozitu SiC₆₀-Sn. Všimněme si odporového plata v rozmezí 320-380 K [11]

Jak můžeme vidět na dalším reálném měření (Obr. 12) nanokompozitu SiC₆₀-Sn s plnivem o velikosti 51 nm [11], do teploty 320 K převažuje polovodičová vodivost a nad teplotu 380 K převažuje kovová vodivost. Zajímavý je ale rozsah teplot 320-380 K, kde je vodivost konstantní. Tento experiment ukazuje, že lze teplotně nezávislé plato realizovat i při vyšších teplotách než blízko nad absolutní nulou. Co všechno přesně způsobuje tento jev zatím není známo.

4 Experimentální metody

4.1 Příprava nanopartikulárních kompozitních rezistorů

4.1.1 Koloidní mletí a separace nanočástic SiO_2

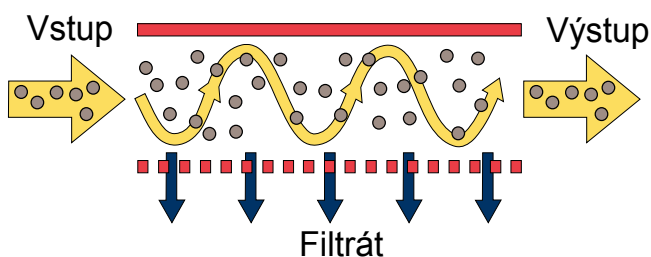
Existují dva základní druhy přípravy nanočástic, top-down a bottom-up. Metoda top-down je destruktivní. Nanočástice vznikají z větších celků. Bottom-up je přesný opak – nanočástice se syntetizují nejčastěji v roztoku a nukleované zárodky pevné fáze dorůstají většinou didúzními mechanismy. V této práci použijeme na přípravu nanočástic SiO_2 metodu top-down. Ta zahrnuje hlavně různorodé druhy mletí materiálu.

Kulový planetární mlýn

Tento druh mlýnu obsahuje nádobu s keramickými, nebo kovovými mlecími kuličkami o různých velikostech. Do nádoby se dá materiál, který chci mlít a vše se utěsní víkem. Při chodu se celá nádoba otáčí v kruhu a zároveň se ještě otáčí kolem své svislé osy. Působením náraz odstředivé a posuvné síly se mlecí tělesa neustále promíchávají s materiálem, naráží do sebe a do stěn nádoby. Tyto nárazy rozbíjejí částice nacházející se v oblasti srážky [21].

Separace nanočástic

Nejjednodušší a nejlevnější řešení, jak odseparovat nanočástice z prášku částic různých velikostí, je sedimentace. Kapalina musí být s materiálem nereaktivní a nesmí být příliš viskózní. Při použití demineralizované vody postačí doba sedimentace alespoň 6 hodin. Objemnější částice klesnou na dno a nanočástice zůstanou ve vodním sloupci, který následně přelijeme.



Obr. 13 Schéma cross-flow filtrace. Proudění filtrované látky zabraňuje zanesení filtru [22]

Suspenzi zahustíme cross-flow filtrem (Obr. 13), kterým postupně odseparujeme většinu vody. Filtrovaná suspenze je pod tlakem vháněna mezi membrány filtru. Tlak v suspenzi je vyšší, než za filtrační membránou. Část vody pomalu odchází ve formě filtrátu, zbytek se vrací do nádoby. Intenzivní turbulentní pohyb suspenze v kolmém směru na filtrační membránu zabraňuje vysokými fluktuacemi rychlosti zanesení filtru částicemi [22].

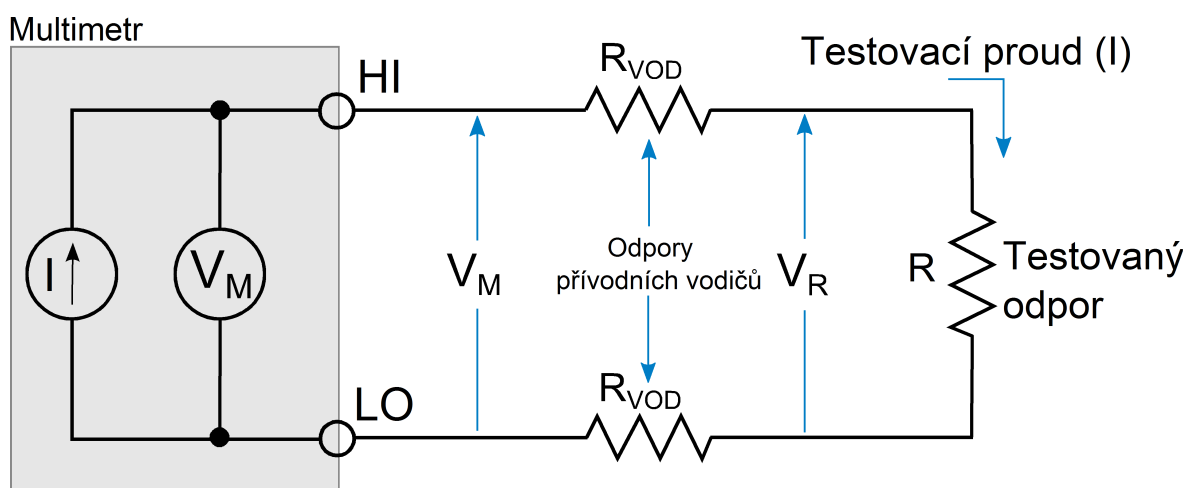
Nakonec necháme zahuštěnou suspenzi vakuově vymrazit. Při určité teplotě a tlaku kapalina sublimuje ($s \rightarrow g$) a v misce zůstanou pouze suché, neslepené nanočástice.

4.2 Metodika měření rezistivity

Existují dvě základní konfigurace, jak měřit elektrický odpor materiálu. Jedná se o takzvanou dvou vodičovou, nebo čtyř vodičovou (Kelvinovu) metodu.

4.2.1 Měření rezistivity materiálu 2 vodičovou metodou

Pro měření elektrického odporu se nejčastěji používá dvouvodičová metoda (Obr. 14). Je značně jednodušší a je pomocí ní možno měřit výrazně vyšší odpor, než u metody čtyřvodičové.



Obr. 14 Schéma zapojení dvouvodičové metody [14]

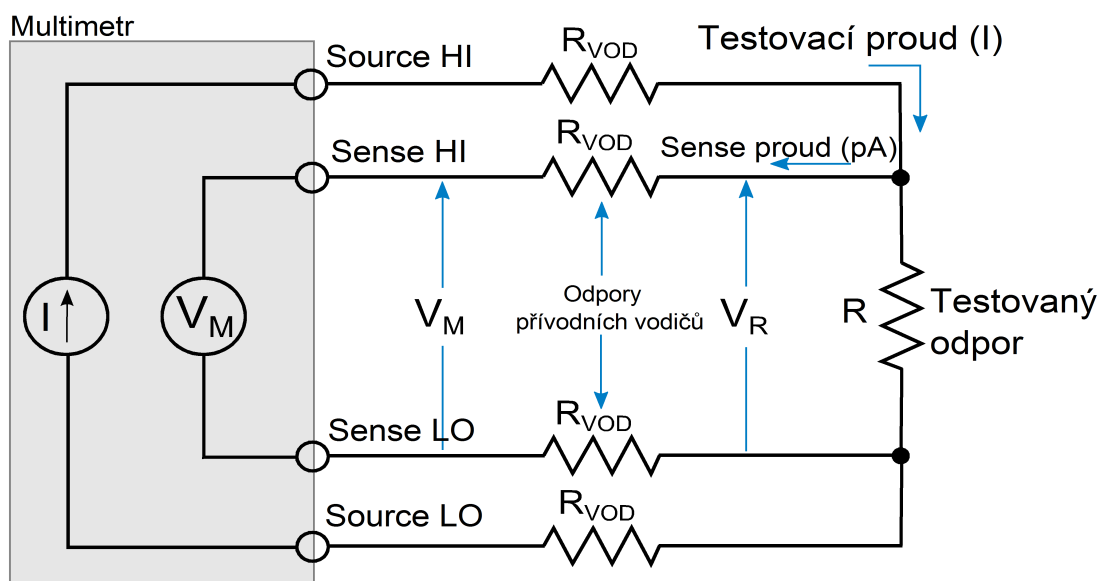
Testovací proud I musí překonat odpor vodičů (R_{VOD}) a odpor měřeného materiálu (rezistoru R). Voltmetr změří napětí V_M . Hlavní problém této konfigurace je úbytek napětí na přívodních vodičích, který ovlivní výsledné napětí V_M . Změřené napětí V_M nebude stejné, jako napětí na rezistoru V_R . Typický odpor přívodních vodičů se pohybuje od $10 \text{ m}\Omega$ do 1Ω , takže je velmi těžké obdržet nezkrácené výsledky při měření odporu

rezistoru do $100\ \Omega$ [14].

Multimetr Keithley 2002, který byl použit pro naše měření dokáže dvouvodičovou metodou změřit odpor až $1,05\ G\Omega$.

4.2.2 Měření rezistivity materiálu 4 vodičovou metodou (Kelvin)

Čtyřvodičová metoda (Obr. 15) se používá pro přesné měření hlavně malých odporů. Pro zapojení jsou potřeba čtyři vodiče: dva pro testovací proud (Source) a dva pro měření napětí (Sense).



Obr. 15 Schéma zapojení čtyřvodičové metody [14]

Elektrický proud prochází skrz Source vodiče a měřený materiál (rezistor R). Úbytek napětí na rezistoru měří voltmetr přes druhou sadu Sense vodičů. Těmi v reálném případě prochází velmi malý proud (méně než $100\ pA$), který však lze zanedbat stejně, jako pokles napětí na odporu Sense vodičů. Měřené napětí V_M je skoro stejné, jako napětí na rezistoru V_R . Zapojení Sense vodičů musí být ale co nejbližší měřenému rezistoru R [14].

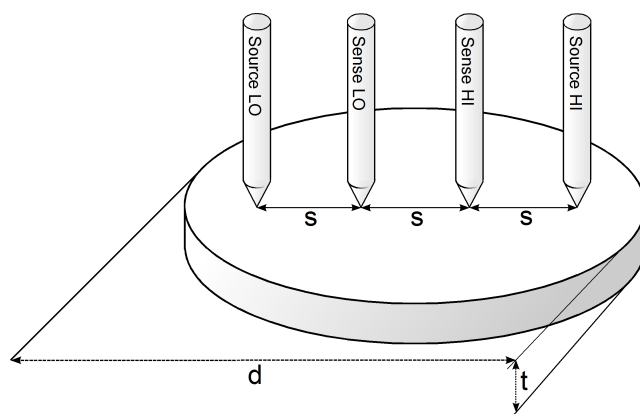
Nespornou výhodou této metody je přesnost, která není výrazně ovlivněna parametry přívodních vodičů a přechodovými odpory. Touto metodou však nelze měřit velké odpory. Např. Digitální multimetr Keithley 2002 dokáže čtyřvodičovou metodou změřit odpor maximálně $2,1\ M\Omega$.

4.2.3 Měření rezistivity materiálu 4 vodičovou metodou (Van der Pauw)

Připravovaný vzorek nanokompozitního materiálu je ve tvaru penízku s průměrem 9 mm a proměnlivou tloušťkou od 1 do 2 mm. Pro vyzkoušení metodiky stanovení měrného odporu materiálu jsme se pokusili stanovit měrný odpor uhlíkové elektrody dvěma různými metodami a to přes korekční faktory metody van der Pauw a definiční metodou.

Metoda van der Pauw umožňuje vypočítat měrný odpor materiálu jakéhokoliv tvaru a při jakémkoliv umístění měřících elektrod. Čím je však nesymetričtější uspořádání, tím je větší pravděpodobnost chyby v důsledku zaokrouhlování.

Z uhlíkové elektrody byly odřezány a vysoustruženy rozměrově podobné penízky, jako ty z připraveného kompozitu SiO₂-Sn.



Obr. 16 Měření rezistivity metodou Van der Pauw. Ukázka jedné z mnoha konfigurací: vzorek je symtrický a měřící elektrody jsou od sebe stejně vzdáleny [27]

Rovnice (23) vychází ze čtyřvodičové Kelvinovy metody znázorněné na Obr. 16. Vnější elektrody jsou zdrojem proudu, vnitřní dvě měří napětí.

$$\rho_{4w} = \frac{\pi}{\ln(2)} \cdot R_{4w} \cdot t \cdot f_1 f_2 = \frac{\pi}{\ln(2)} R_{4w} t \cdot \frac{\ln(2)}{\ln \left[\frac{\sinh(t/s)}{\sinh(t/2s)} \right]} \cdot \frac{\ln(2)}{\ln(2) + \ln \left[\frac{(d/s)^2 + 3}{(d/s)^2 - 3} \right]} \quad (23)$$

Kde f_1 je korekční faktor konečné tloušťky s nevodivým podkladem a f_2 je korekční faktor konečné plochy pro kruhový vzorek [27]. Výpočet měrného odporu byl proveden pomocí rovnice (23).

Parametry měřicí aparatury		
Vzdálenost elektrod s [mm]	Tloušťka vzorku t [mm]	Průměr vzorku d [mm]
2,8	1,5	9

Korekční faktory	
Tloušťky f1	Průměru f2
0,9513412238	0,5368703604

Naměřený odpor [Ω]	Měrný odpor [$\Omega \cdot m$]
0,009	31,25E-006

Tabulka 1 Výpočet měrného odporu metodou van der Pauw

V Tabulka 1 jsou shrnuty parametry výpočtu a výsledná hodnota měrného odporu uhlíkové elektrody je $\rho_{4W}=31,25 \mu\Omega$. Dimenze kruhového vzorku byly měřeny posuvným měřítkem s přesností 0,01 mm a naměřený odpor je průměrná hodnota z 400 naměřených hodnot.

4.2.4 Stanovení rezistivity materiálu definiční metodou

Zbývající část uhlíkové elektrody byla použita pro měření odporu definiční metodou. Na povrchu elektrody byla již z výroby nanесena měď. Tu jsme v určitém úseku rozpustili v kyselině dusičné a vznikla tak část s uhlíkem o definované tloušťce a délce. Zbývající nedotčenou měď jsme použili k nakontaktování vodičů pro měření čtyřvodičovou metodou.

$$\rho_{2W} = R_{2W} \frac{\pi (p/2)^2}{l} \quad (24)$$

Délka l [mm]	Průměr p [mm]	Naměřený odpor [Ω]	Měrný odpor [$\Omega \cdot m$]
176	14,5	0,04807	45,08E-006

Tabulka 2 Výpočet měrného odporu definiční metodou

Výpočet měrného odporu v Tabulka 2 proběhl pomocí rovnice (24). Dimenze byly měřeny posuvným měřítkem s přesností 0,01 mm a naměřený odpor je průměrná hodnota z 400 naměřených hodnot.

Vypočtený měrný odpor uhlíkové elektrody definiční metodou je $\rho_{2W}=45,08 \mu\Omega$. Výsledky měření rezistivity uhlíkové elektrody se liší. Vyšší rezistivita byla naměřena definiční metodou. Je možné, že elektroda nebyla po celé délce homogenní nebo kontakt měď-uhlík nebyl ideální a vznikl další přechodový odpor. Bohužel se nepodařilo najít materiál s vyšší definovanou rezistivitou pro ověření této hypotézy a správnosti výpočtu metody van der Pauw.

5 Experimentální výsledky

5.1 Laboratorní příprava nanoprášku SiO_2 metodou top-down

Nanočástice SiO_2 se připravovaly semikoloidním vlhkým mletím práškového materiálu v planetárním mlýnu (Obr. 17).



Obr. 17 Planetární kulový mlýn. Umožňuje mlít až čtyři vzorky najednou.

V něm se mlel po dobu 4-5 hodin při konstantních 250 rpm. Pomletý SiO_2 byl následně přelit do kádinky, kde sedimentoval přibližně 6 hodin.



Obr. 18 Turbulentní cross flow filtr. V dolní části je pohonná jednotka. V horní části se nachází filtrační membrána.

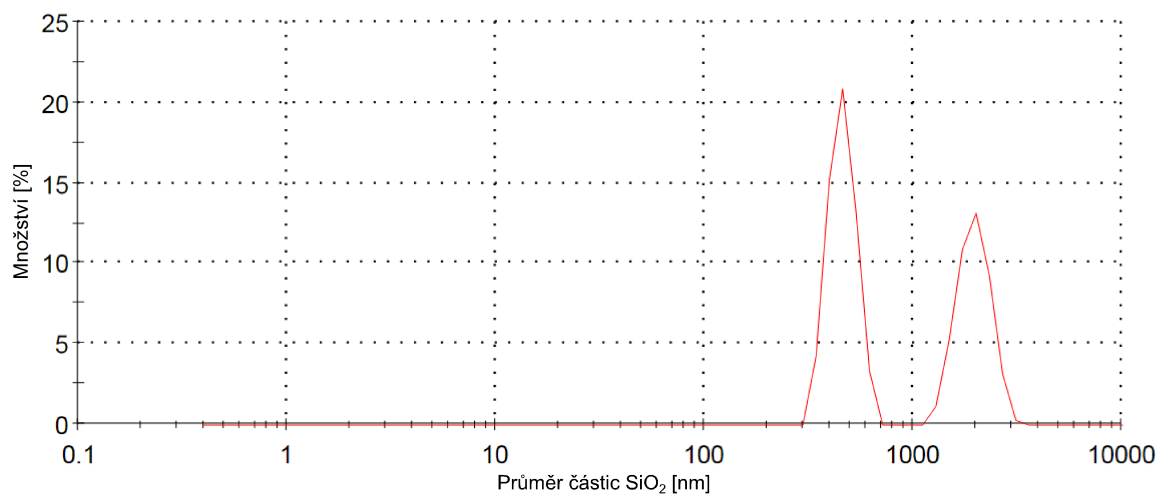
Nesedimentované submikronové částice SiO_2 ve vodním sloupci byly přelity do 3 litrové

lahve a obsah byl přefiltrováván cross-flow filtrací (Obr. 18).

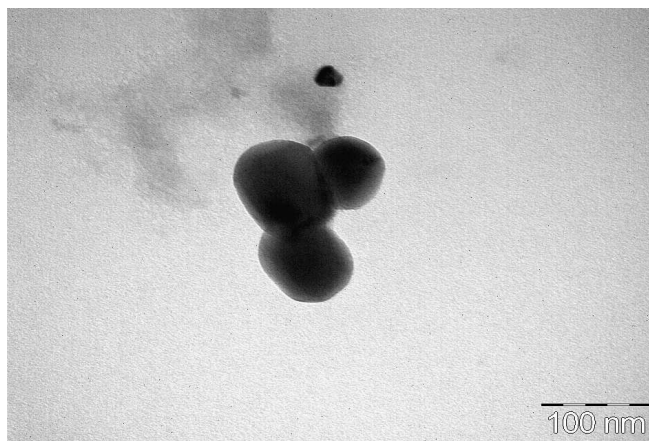


Obr. 19 Vakuové vymrazování (lyofilizér). Vzorek je ve stříbrné kovové misce. V okolí vzorku se udržuje co nejnižší tlak.

Po dostatečném zvýšení koncentrace částic SiO_2 v roztoku se roztok nechal zmrazit a následně lyofilizovat při teplotě cca -20°C (Obr. 19).



Obr. 20 DLS analýza separovaných částic SiO_2 . Výsledné dva píky odpovídají částicím o hydrodynamickém průměru 459,3 a 1965 nm.



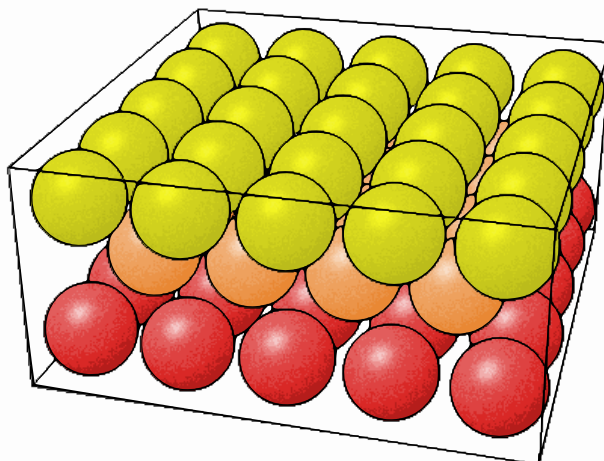
Obr. 21 Separované částice SiO_2 . Fotografie z TEM. Poloměr částic je přibližně 50 nm.

Vzniklé nanočástice tvořily aglomeráty ve vodné disperzi o nejčastější velikosti 459,3 a 1965 nm v hydrodynamickém průměru (Obr. 20). Reálná hodnota bývá až o 25% nižší. Samotné nanočástice jsou na snímcích z transmisního elektronového mikroskopu o velikosti přibližně 100 nm v průměru (Obr. 21). Aglomeráty nanočástic by se následně měly rozpadnout při homogenizaci a přípravě nanodisperze SiO_2 -Sn kavitací v ultrazvuku a velkým tlakem při lisování vzorku.

5.2 Příprava homogenních směsí nanočástic Sn a SiO_2 pro kompozitní rezistivní materiál

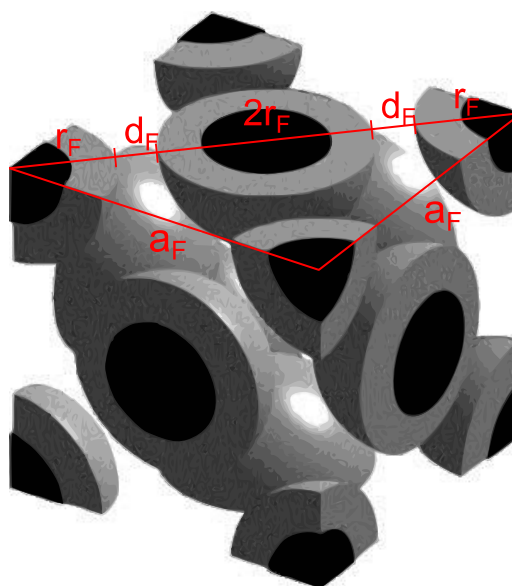
Jelikož není ekonomické zkoušet připravit kompozitní materiál ze všech možných poměrů cínu a oxidu křemičitého, musíme se zaměřit na takové poměry, které jsou nejvíce zajímavé a reprezentativní. Kompozit se stoprocentním zaplněním cínem, již nebude kompozit. Stejně tak pouze lehká příměs částic oxidu křemičitého (asi do 10%) bude mít na změnu elektrických vlastností zanedbatelný vliv a naopak.

Předpokládáme, že částice SiO_2 jsou kulaté s poloměrem, který odpovídá nejčastější hodnotě naměřených poloměrů ve vzorku.



Obr. 22 Těsné uspořádání nanočástic SiO₂ [17]

Částice jsou těsně uspořádané koule a cínová matrice je rovnoměrně rozprostřena v celém vzorku (homogenní vzorek) Obr. 22. Nejmenší jednotkou takového těsného uspořádání je krychle s osminou objemu částice v rozích a polovinou uprostřed každé ze stran [29].



Obr. 23 Nejmenší jednotka modelu těsného uspořádání koulí [18]

Na Obr. 23 je znázorněno schéma takového uspořádání. Šedé koule představují částice SiO₂ a zbylý prostor krychle tvoří cínová matrice. Nejkratší vzdálenost mezi částicemi představuje parametr d_F .

Vztah mezi délkou strany krychle a poloměrem částic s mezerou d_F je (25).

$$a_F \sqrt{2} = 4r_F + 2d_F \quad (25)$$

Objem krychle vyjádřený z poloměru a vzdálenosti d_F částic je pak (26).

$$V_C = a_F^3 = (2\sqrt{2}r_F + \sqrt{2}d_F)^3 \quad (26)$$

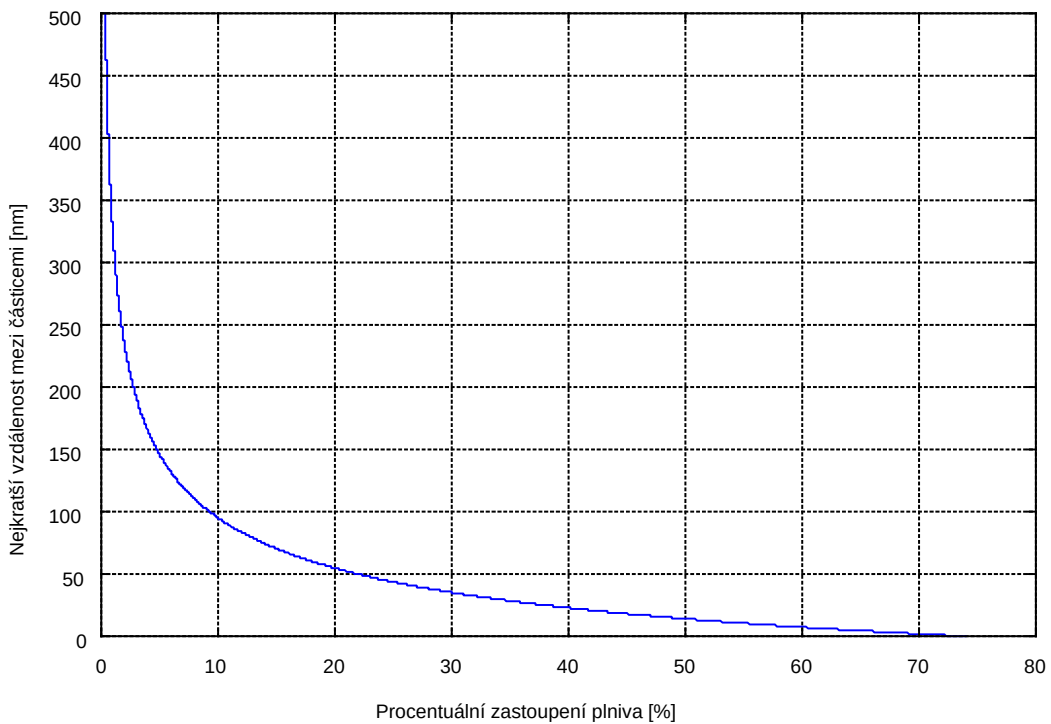
Objem částic plniva SiO₂ v krychli je (27).

$$V_P = \frac{16}{3} \pi r_F^3 \quad (27)$$

Procentuální objemové zastoupení plniva SiO₂ vypočítáme podílem objemu částic ku celkovému objemu krychlové jednotky je (28).

$$P = \frac{V_P}{V_C} = \frac{8\pi r_F^3}{3\sqrt{2}(8r_F^3 + 12r_F^2 d_F + 6r_F d_F^2 + d_F^3)} \quad (28)$$

Kde $P \in (0,1)$, $r_F \in (0,\infty)$ nm a $d_F \in [0,\infty)$ nm.



Obr. 24: Inverzní graf rovnice (28) s proměnlivými parametry d_F , P a velikostí částic $r_F=50$ nm

Z rovnice (28) vyplývá hraniční koncentrace pro $d_F=0$ a to $P=74,05$ %. Při dalším zvyšování objemové koncentrace plniva by při výrobě mělo docházet ke vzniku trhlin a vzduchových bublin v kompozitu.

S přihlédnutím ke grafu na Obr. 4 vyvozují, že při koncentracích plniva pod 65 % nebude výrazně ovlivněna vodivost matrice v důsledku omezení střední volné dráhy elektronu. Takový kompozitní materiál by tedy měl splňovat rovnici (2), kde bude měrný odpor SiO₂ veliký a rovnice (2) se zredukuje na (29).

$$\rho = \left(\frac{1 - v_{SiO_2}}{\rho_{0Sn}} \right)^{-1} \quad (29)$$

Teplotní závislost rezistivity cínu na teplotě je $\rho_{0Sn}(t^\circ) = 0,483t^\circ + 105,34 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$ [10].

$$\rho = \left(\frac{1 - P}{0,483 t^\circ + 105,34} \right)^{-1} \quad (30)$$

Rezistivita kompozitu by se tedy měla chovat v závislosti na teplotě přibližně dle rovnice (30).

$$m_{SiO_2} = PV \rho_{SiO_2} \quad (31)$$

Nejmenší hmotnost SiO_2 potřebná pro přípravu kompozitu o určitém objemu V a s objemovou koncentrací plniva SiO_2 P vyjadřuje rovnice (31).

$$m_{Sn} = \frac{m_{SiO_2} \rho_{Sn} (1 - P)}{P \rho_{SiO_2}} \quad (32)$$

Následně potřebné množství cínu vypočítáme z rovnice (32).

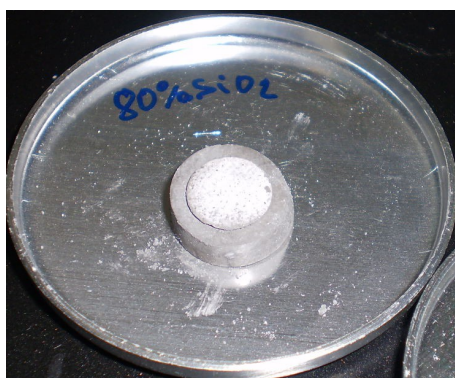
ρ_{Sn} [mg/mm ³]	ρ_{SiO_2} [mg/mm ³]	Ploušťka vzorku [mm]	% SiO_2	m_{SiO_2} [mg]	m_{Sn} [mg]
7,26	2,648	3	65	328,49	484,95
			74	373,98	360,25
			80	404,30	277,12

Tabulka 3: Potřebné množství materiálu v závislosti na parametrech kompozitu

ρ_{Sn} [mg/mm ³]	ρ_{SiO_2} [mg/mm ³]	Ploušťka vzorku [mm]	% SiO_2	m_{SiO_2} [mg]	m_{Sn} [mg]
7,26	2,648	6	80	808,60	554,23
			85	859,14	415,68

Tabulka 4: Potřebné množství materiálu v závislosti na parametrech kompozitu

V Tabulka 3 a Tabulka 4 jsou shrnuty potřebné množství materiálu pro výrobu vzorku. Navážení se provádí s přesností na 0,1 mg.



Obr. 25 Tabletka s 80% SiO_2 připravena pro lisování

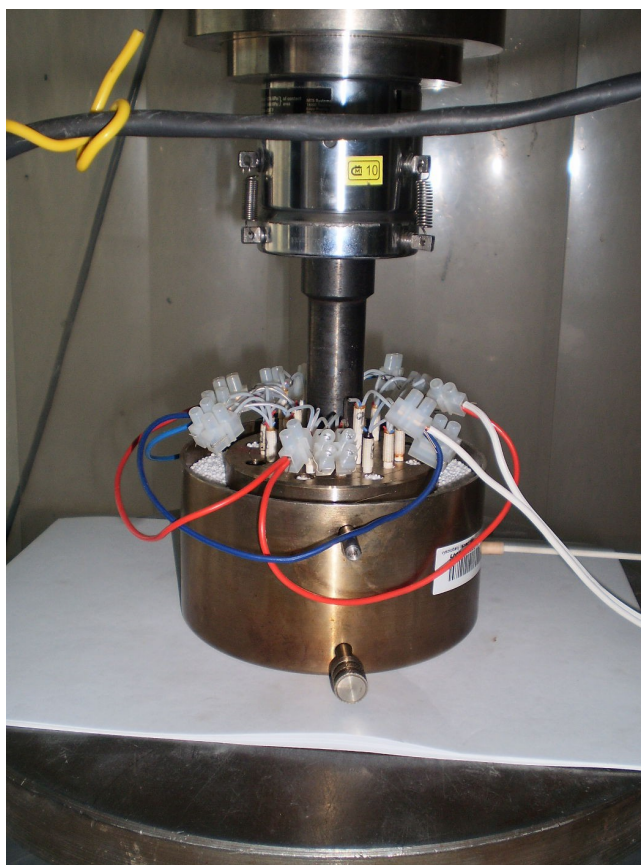
Navážky jsme smíchali v kádince s látkou diethyl-ether a intenzivně promíchali v ultrazvuku. Diethyl-ether se následně vypařil a získali jsme tak opět suché homogenní

disperze nanočástic SiO_2 a Sn v žádaných poměrech. Tyto disperze jsme následně vtlačili pomocí svěráku do kousku silikonové hadičky a zespodu i shora jsme tabletky přikryli kruhovým papírovým krytem, aby se materiál při lisování nepřiletoval k lisovacímu nástroji (Obr. 25).

5.3 Příprava kompozitního rezistoru $\text{Sn}+\text{SiO}_2$

5.3.1 Technologie tavného lisování kompozitu $\text{Sn}+\text{SiO}_2$

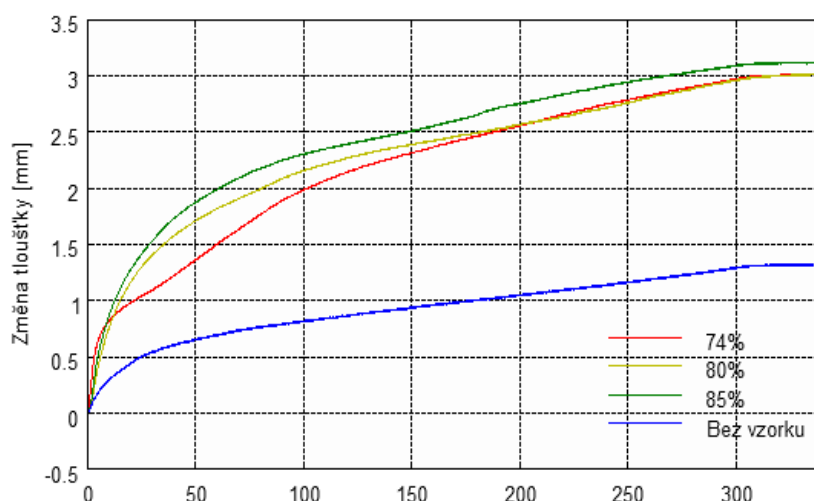
Pro prvotní lisování (Obr. 26) jsme zvolili vzorek se 74% objemovým zastoupením SiO_2 . Maximálního tlaku na vzorek 2,4 GPa (síla 153,1 kN) bylo dosaženo za 5 minut od začátku lisovacího procesu.



Obr. 26 Lisovací zařízení. Seshora: hlava lisu, teplotní cela a papírová izolace

Poté jsme při konstantní síle 153,1 kN zvýšili teplotu vzorku z 20 °C na 232 °C -lehce nad teplotu tání cínu. Po celou dobu zvyšování teploty při konstantním tlaku se vzorek nedeformoval. Při takto vysokém tlaku se cín chová extrémně plasticky i při pokojové teplotě, protože jeho mez kluzu je pouze 9 až 14 MPa. [23] Předběžné vizuální zhodnocení prvního vylišaného vzorku a měření rezistivity ukázalo, že je koncentrace 65% SiO_2

zbytečná a tloušťka vzorku musí být projektována na 6 mm. Při lisování homogenní disperze se nejspíše naruší ideální rozložení obou látek v kompozitu (kapitola 5.2). Přestože se disperze nejdříve slisuje a až poté zahřeje, částečnému vytlačení cínu se nevyhneme. Cín vytvořil příliš mnoho vodivých domén a výlisek byl zároveň moc tenký. Nově vypočtené navážky jednotlivých částí kompozitu jsou uvedeny v Tabulka 4 a další vzorky (80% a 85% SiO₂) byly zahřívány na nižší teplotu 200 °C.

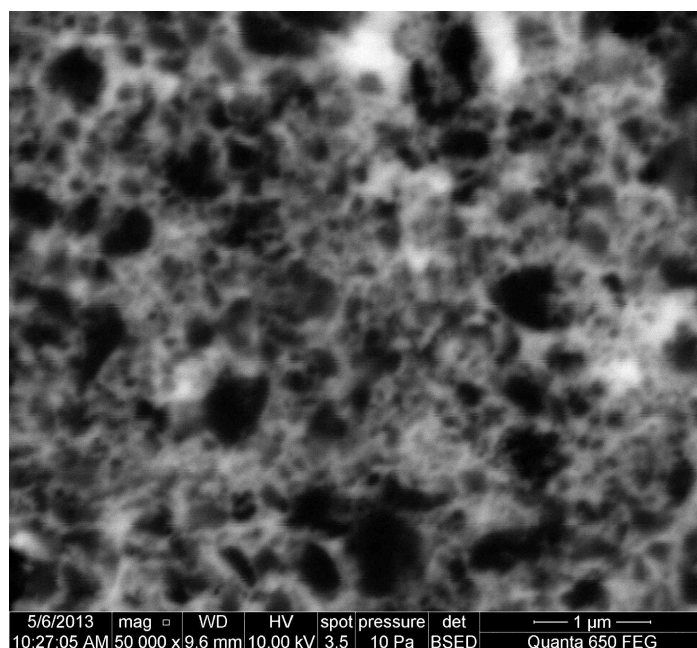


Obr. 27 Graf průběhu stlačování materiálu. Po dosažení maximálního tlaku za 300 s, materiál už neměnil velikost ani se zvyšováním teploty.

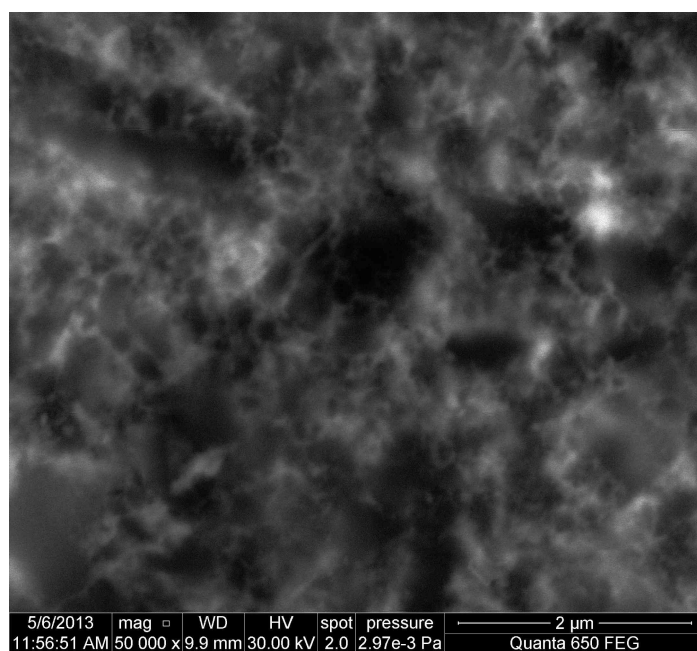
Na Obr. 27 je vyobrazen průběh lisování. Z modré křivky je patrné, že se stlačoval i materiál samotného lisovacího aparátu a to přibližně o 1,3 mm při maximálním dosažené lisovací síle 153,1 kN. Připravované vzorky se stlačily v průměru o 1,7 mm. Vzorky byly po vylisování následně žihány při teplotě 250 °C po dobu jedné hodiny.

5.3.2 Metalografická úprava povrchu kompozitu a jeho SEM analýza

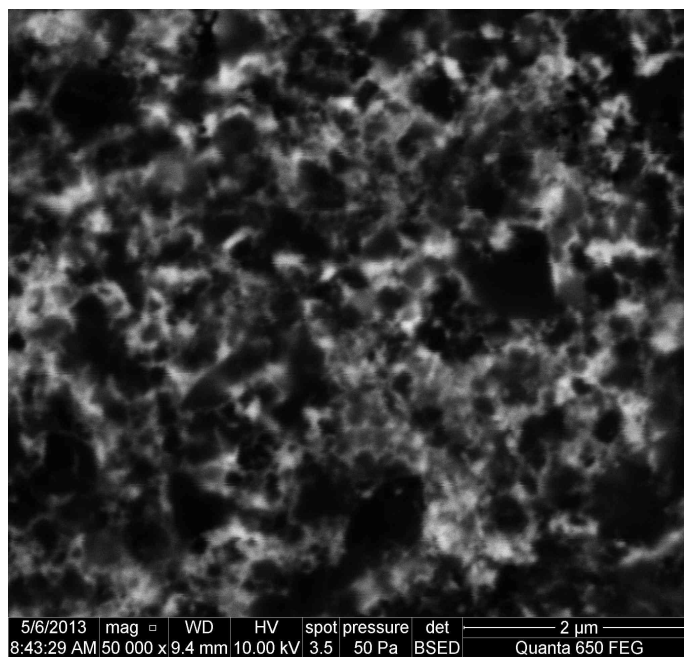
V průběhu lisování došlo k částečnému roztažení vzorku do stran a zvětšení tak jeho průměru přibližně o 2 až 3 mm. Kompozit byl oříznut na průměr 9 mm a lehce zbroušen na plochých stranách. Snímky z elektronového mikroskopu (Obr. 28, Obr. 29, Obr. 30, Obr. 31) zřetelně ukazují cínovou síťovou strukturu (světlé místa).



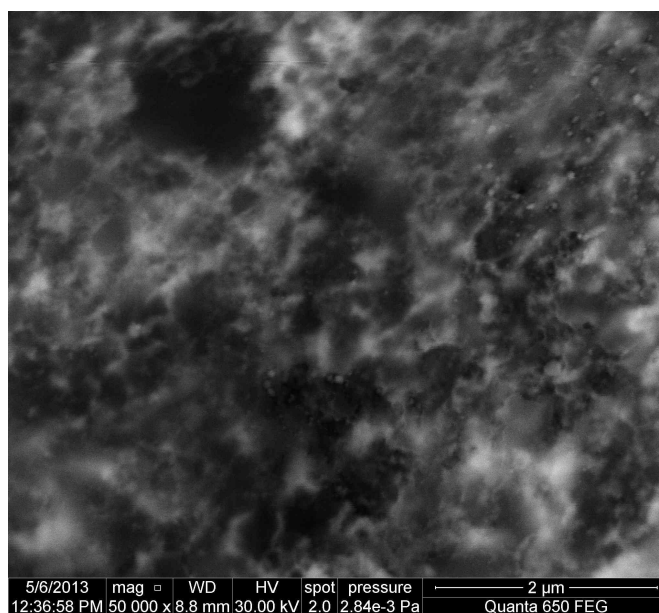
Obr. 28 Kompozit s 74% SiO_2 . 10 kV/spot 3,5. Zobrazení povrchové struktury cínu (světlá) a SiO_2 (tmavá) s nízkou hloubkou průniku elektronů.



Obr. 29 Kompozit s 74% SiO_2 . 30 kV/spot 2,0. Hloubkové zobrazení síťové struktury cínu (světlá) v objemu s vysokou hloubkou průniku elektronů do cca 2 μm .



Obr. 30 Kompozit s 85% SiO_2 . 10 kV/spot 3,5. Zobrazení povrchové struktury cínu (světlá) a SiO_2 (tmavá) s nízkou hloubkou průniku elektronů.

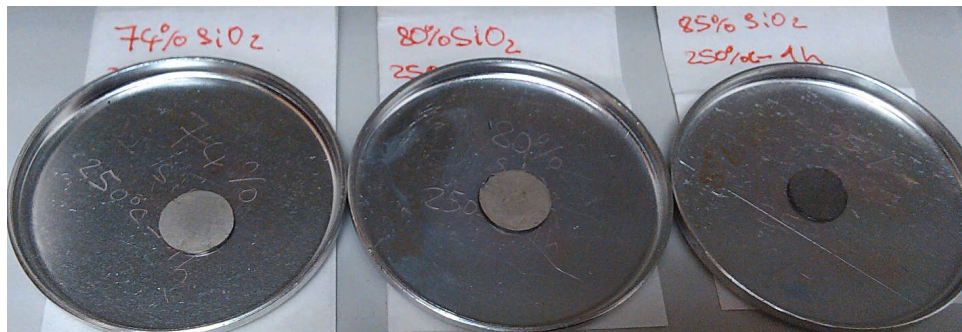


Obr. 31 Kompozit s 85% SiO_2 . 30 kV/spot 2,0. Hloubkové zobrazení síťové struktury cínu (světlá) v objemu s vysokou hloubkou průniku elektronů do cca 2 μm .

SiO_2 odráží energetické elektrony velmi slabě a není tedy prakticky významně zobrazen, na snímcích Obr. 29 a Obr. 31, kde je vidět cínová síť až do hloubky přibližně 2 μm . Na snímcích je vidět i určitá nehomogenita v rozložení částic SiO_2 (tmavé místa), která může mít vliv na reprezentativní kvalitu materiálu.

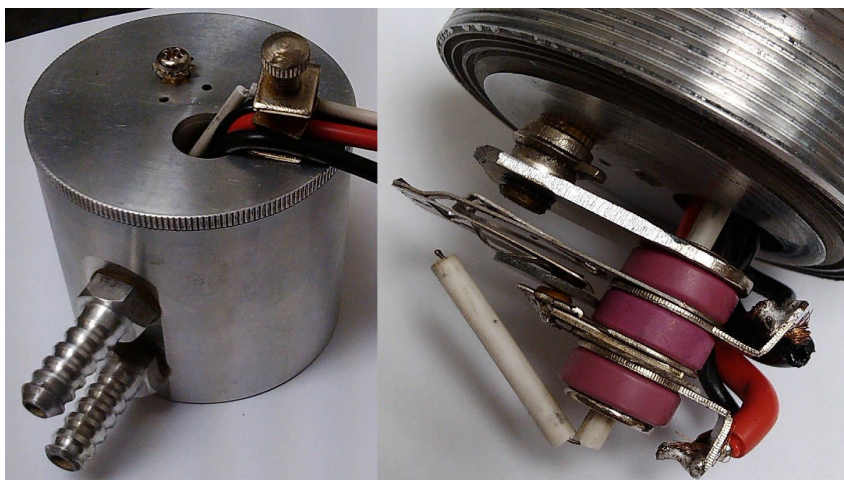
5.4 Měření závislosti rezistivity kompozitů Sn+SiO₂ na teplotě

Vzhledem k závislosti naměřeného odporu na umístění měřících elektrod na vzorku kvůli občasné vyšší koncentraci částic SiO₂ na povrchu jsme určili přímou metodu van der Pauw jako nevhodnou pro měření odporu kompozitu tohoto typu.



Obr. 32 Vzorky připravené pro měření. Na povrchu je naprášena stříbrná vrstva tloušťky 100nm. Zleva: 74%, 80% a 85% SiO₂.

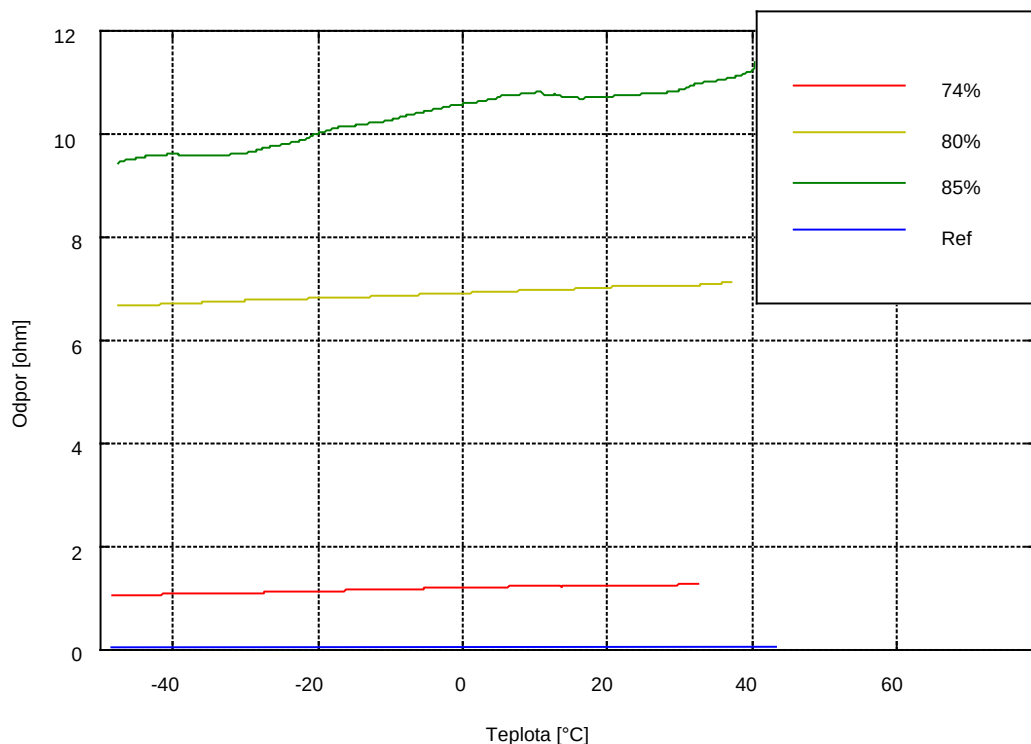
Vzorky byly proto naprášeny z obou stran vrstvou stříbra tloušťky 100nm pro zajištění elektrického kontaktu po celé ploše kompozitu (Obr. 32). Měření bylo provedeno čtyřvodičovou definiční metodou.



Obr. 33: Měřící zařízení. Vlevo je měřící cela a vpravo je vidět umístění vzorku a teplotního čidla.

Vzorek byl umístěn v měřící cele vyrobené z hliníku, do které byl vháněn argon (Obr. 33 vlevo). Pro nakontaktování bylo použito rekonstruované těleso reléového spínače. Přívodní vodiče a teplotní čidlo jsou umístěny co nejblíže ke vzorku (Obr. 33 vpravo). Pro realizaci snížené teploty jsme využili chladicí systém lyofilizéru do -60 °C.

Na grafu (Obr. 34) můžeme vidět naměřené výsledky odporu jednotlivých kompozitů.



Obr. 34 Graf naměřených závislostí odporu na teplotě pro 74%, 80% a 85% objemové zastoupení SiO_2 v kompozitu, včetně odporové charakteristiky samotného relé (Ref).

Vytvořené kompozity $\text{SiO}_2\text{-Sn}$ se chovají jako elektrické vodiče, kde s teplotou roste i odpor.

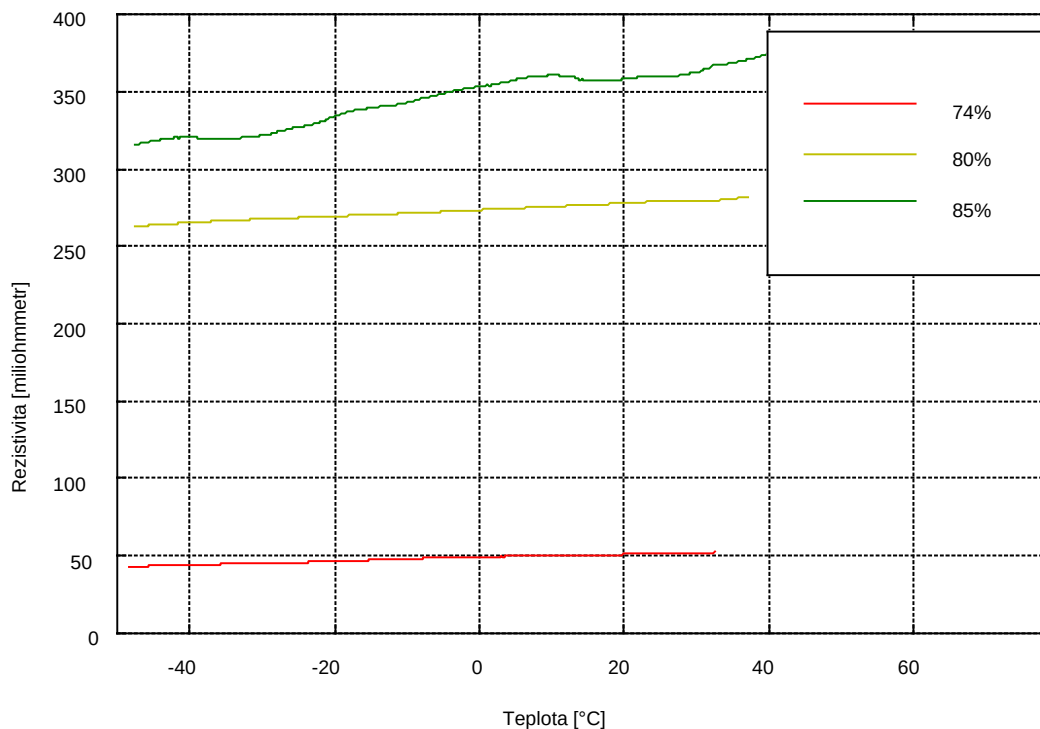
$$R_{74\%} = 0,0028 t_{\circ C} + 1,1966 \quad (33)$$

$$R_{80\%} = 0,0052 t_{\circ C} + 6,9199 \quad (34)$$

$$R_{85\%} = 0,0202 t_{\circ C} + 10,3926 \quad (35)$$

Rovnice (33), (34), (35) jsou regresní přímky naměřených dat (Obr. 34). Kompozit s 85% objemového podílu SiO_2 má nejen největší naměřený odpor, ale i nejvíce reaguje na změnu teploty. I když je cín jediným vodičem v materiálu, směrnice regresních přímek jsou znatelně odlišné.

Teplotní závislost odporu samotného relé je malá, proto byla pouze stanovena průměrná hodnota odporu relé $\text{Ref} = 0,0405 \, \Omega$.



Obr. 35 Odpor přepočítaný na rezistivity jednotlivých kompozitů

Měrný odpor jednotlivých kompozitů (Obr. 35) byl stanoven pomocí rovnice (24) s tím, že od hodnot naměřeného odporu jsem ještě odečetl odpor relé Ref.

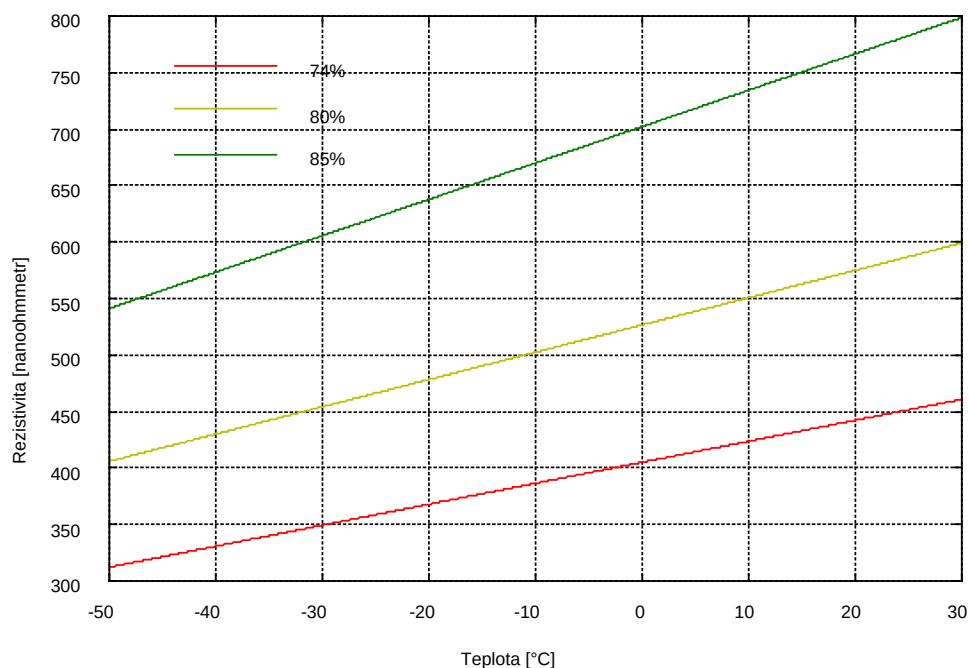
$$\rho_{74\%} = 0,1208 t_{\circ C} + 49,0305 \quad (36)$$

$$\rho_{80\%} = 0,2058 t_{\circ C} + 273,5310 \quad (37)$$

$$\rho_{85\%} = 0,6776 t_{\circ C} + 346,8998 \quad (38)$$

Regresní přímky z vypočítaných rezistivit (36), (37) a (38) přibližně kopírují trend regresních přímek odporových závislostí (33), (34) a (35). Rezistivita kompozitu se nelineárně zvyšuje s objemovou koncentrací SiO₂. Nárůst rezistivity s teplotou (směrnice přímky) se taktéž rychle mění. U 80% SiO₂ je to skoro dvojnásobek, u 85% SiO₂ už 5,6 krát více. Samotný cín má závislost $\rho_{0Sn}(t^{\circ}) = 0,483t^{\circ} + 105,34 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$ [10].

S využitím rovnice (29) a dosazením ρ_{0Sn} jsem vypočítal teoretické teplotní závislosti rezistivity daného kompozitu (Obr. 36). Tímto modelem ověřuji pouze změny směrnic regresních přímek v závislosti na objemovém zastoupení SiO₂.



Obr. 36 Teoretické průběhy rezistivit kompozitu vypočítané pomocí modelu 2.2.1 Zjednodušení vodivých cest a jeho upravené rovnice (29)

Směrnice vypočítaných přímk na Obr. 36 jsou pro 74% 1,8577, pro 80% 2,415 a pro 85% 3,22. Z prostého sériově paralelního zapojení modelu 2.2.1 Zjednodušení vodivých cest vidíme, že samotná změna strmosti nárůstu rezistivity není ničím výjimečným. Avšak podstatný rozdíl je v rychlosti oné změny a ve velikostech směrnic. Výsledné teoretické rezistivity jsou také řádově nižší, než jsme naměřili u našich kompozitů. Rezistivita je nejspíše ještě výrazně ovlivněna snížením střední volné dráhy elektronu ve vodivé matici (2.2.2). Pro hlubší analýzu je nutné opakovat postup výroby a měření a zahrnout více objemových poměrů jednotlivých složek kompozitu.

6 Diskuse a závěr

Výsledky měření jsou překvapivé. Na jedné straně je výsledná rezistivita o hodně nižší v porovnání s experimentem Si-Sn a SiC₆₀-Sn (kapitola 3.4), ale na straně druhé je několikanásobně vyšší, než předurčuje model (29), Obr. 36. Směrnice regresních přímek taktéž rostou rychleji s přibývajícím koncentrací SiO₂, než u modelové situace. Mají ale méně strmý nárůst. Vzorek s koncentrací plniva SiO₂ 74% je nejméně teplotně závislý.

Problematika těchto rezistorů je vskutku velmi zajímavá a neprozkoumaná. Pro případné vysvětlení a modelování výsledků je třeba ještě potvrdit výsledky stávající opakováním výrobního postupu a měření, stejně tak je třeba zahrnout širší škálu koncentrací -zejména ty nad 85% SiO₂.

Pro další výzkum by mohla být zajímavá oblast vedení střídavého proudu kompozitem. Dielektrické nanočástice fungují jako malé kondenzátory, které vysokofrekvenčnímu proudu nemusejí klást velký odpor. I když je SiO₂ tzv. low-k materiál, při frekvencích v řádu kilohertz až megahertz by mohl přenášet elektrický proud bez větších potíží i při vysokých koncentracích SiO₂. Měření voltampérové charakteristiky těchto rezistorů by také mohlo přinést zajímavé výsledky. Zatím stále předpokládám, že se jedná o ohmickou součástku a závislost bude lineární. Avšak je to třeba experimentálně ověřit.

Další výzkum bude v této oblasti pokračovat. Dosažené výsledky najdou uplatnění zejména v oblasti tzv. cer-met materiálů s nelineární voltampérovou charakteristikou. Rovněž plánujeme obdobnou přípravu nanokompozitních materiálů s nanočásticemi, na jejichž povrch bude naprášena tenká vrstva kovu v koronovém výboji.

7 Seznam použité literatury

- [1] Micro-chip Technologies. 2010. [online]. [cit. 2013-04-17]. Dostupné z: http://www.microchiptechno.com/ntc_thermistors.php;
- [2] The Resistor Guide. [online]. [cit. 2013-04-17]. Dostupné z: <http://www.resistorguide.com/ptc-thermistor/>
- [3] NTC PTC weerstand. [online]. [cit. 2013-04-17]. Dostupné z: http://members.chello.nl/l.boncoeur/weerstanden/ntc_ptc_weerstand.jpg
- [4] OVSÍK, J. Studium elektrických vlastností nanokompozitů-bakalářská práce. Brno, 2010. 50 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Helena Polsterová, Csc. FEKT VUT v Brně
- [5] N. N. Greenwood – A. Earnshaw, Chemie prvků 1. díl, 1. vydání 1993 ISBN 80-85427-38-9
- [6] Oxid křemičitý – Wikipedie. [online]. [cit. 2013-04-17]. Dostupné z: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/a7/Krystalové_modifikace_SiO_2.png
- [7] Iler, R. K. (1979). The Chemistry of Silica. Plenum Press. ISBN 0-471-02404-X.
- [8] Jursík F. Anorganická chemie kovů. VŠCHT v Praze
- [9] Silicon dioxide. [online]. [cit. 2013- 04-17]. Dostupné z: <http://inmmc.org/ftp/material/silicon-dioxide.html>
- [10] R. Dvorsky, J. Trojková, J. Luňáček, J. Šancer, K. Piksová, and K. Klouda. Preparation of Silicon Nanoparticular Nanocomposite with Thin Interparticular Tin Matrix (VŠB-TUO)
- [11] R. Dvorský, J. Luňáček, A. Slíva, and J. Šancer Preparation of Nanocomposite Resistive Material with Modified Silicon Nanoparticles Si-C60 in Tin Metal Matrix (VŠB-TUO)
- [12] Milton Ohring. The material science of thin films. Stevens institute of technology
- [13] Schwartz, Mel (2002). "Tin and Alloys, Properties". Encyclopedia of Materials, Parts and Finishes (2nd ed.). CRC Press. ISBN 1-56676-661-3.
- [14] Overview of Two-Wire and Four-Wire (Kelvin) Resistance Measurements. [online]. [cit. 2013- 04-17]. Dostupné z: <http://www.keithley.com/data?asset=57019>
- [15] Ohm's Law, Microscopic View. [online]. [cit. 2013- 04-17]. Dostupné z: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/electric/ohmmic.html>
- [16] MILICHOVSKÝ, M. Vlastnosti kovových vrstev realizovaných vakuovým napařováním. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 45 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Josef Šandera, Ph.D.

- [17] EP733/MSE722 Surface Science 2000. [online]. [cit. 2013- 04-17].
Dostupné z: <http://www.virginia.edu/ep/SurfaceScience/fcc100-1x1.gif>
- [18] Quantitative characterization of tissue microstructure with temporal diffusion spectroscopy. [online]. [cit. 2013-04-17]. Dostupné z: <http://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S109078070900189X-gr2.jpg>
- [19] Fsukt.png. [online]. [cit. 2013-04-17]. Dostupné z: <http://i.stack.imgur.com/FSukt.png>
- [20] Felix Zandman. Resistor Theory and Technology. SciTech Publishing, Inc.
- [21] Lynch, A., Rowland C (2005). The history of grinding
- [22] Cross-flow filtration - Wikipedia, the free encyclopedia. [online]. [cit. 2013-04-17]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Cross-flow_filtration
- [23] A.M. Howatson, P.G. Lund, and J.D. Todd, Engineering Tables and Data, p. 41
- [24] Holleman, A. F.; Wiberg, E. (2001), Inorganic Chemistry, San Diego: Academic Press, ISBN 0-12-352651-5
- [25] Dehaas, W; Deboer, J; Vandenberg, G (1935). "The electrical resistance of cadmium, thallium and tin at low temperatures". Physica 2: 453.
- [26] S. Banerjee and D. Chakravorty. Electrical resistivity of silver–silica nanocomposites. J. Appl. Phys. 85, 3623 (1999); doi: 10.1063/1.369724
- [27] Maria P. Gutiérrez, Haiyong Li, Jeffrey Patton. Thin Film Surface Resistivity
- [28] Bc. Martin Winkler. Electric percolation treshold and dielectric properties. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně 2008.
- [29] Philippe Knauth, Joop Schoonman. NANOCRYSTALLINE METALSAND OXIDES Selected Properties and Applications. KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS.
- [30] Paul R. Gray, Paul J. Hurst, Stephen H. Lewis, Robert G. Meyer (2009). Analysis and Design of Analog Integrated Circuits (Fifth ed.). New York: Wiley.